



SKRIPSI

**SUBSTITUSI LIGAN FUNGSIONAL AMINO ($-\text{NH}_2$) DAN
PENAMBAHAN ALUMINA PADA SINTESIS MATERIAL
MOF Zr-BDC (UiO-66) SECARA SOLVOTERMAL**

**YULIA RACHMAWATI
NRP. 1411 100 059**

**Dosen Pembimbing
Dra. Ratna Ediati, M.S., Ph.D.**

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2015**



SCRIPT

**AMINO (-NH₂) FUNCTIONAL LIGAND SUBSTITUTION
AND ALUMINA ADDITION IN SYNTHESIS MOF Zr-BDC
(UiO-66) MATERIAL BY SOLVOTHERMAL METHOD**

**YULIA RACHMAWATI
NRP. 1411 100 059**

**Advisor Lecturer
Dra. Ratna Ediati, M.S., Ph.D.**

**DEPARTMENT OF CHEMISTRY
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCES
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2015**

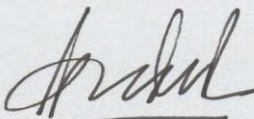
LEMBAR PENGESAHAN
SUBSTITUSI LIGAN FUNGSIONAL AMINO (-NH₂) DAN
PENAMBAHAN ALUMINA PADA SINTESIS MATERIAL MOF
Zr-BDC (UiO-66) SECARA SOLVOTERMAL

SKRIPSI

Oleh:

YULIA RACHMAWATI
NRP. 1411 100 059

Surabaya, 2 Februari 2015
Dosen Pembimbing,



Dra. Ratna Edianti, M.S., Ph.D
NIP. 19600622 198603 2 002

Mengetahui:
Ketua Jurusan Kimia



Hamzah Fansuri, M.Si, Ph.D
NIP. 19691017 199412 1 001

SUBSTITUSI LIGAN FUNGSIONAL AMINO (-NH₂) DAN PENAMBAHAN ALUMINA PADA SINTESIS MATERIAL MOF Zr-BDC (UiO-66) SECARA SOLVOTERMAL

Nama : YULIA RACHMAWATI
NRP : 1411 100 059
Jurusan : Kimia ITS
Dosen Pembimbing : Dra. Ratna Edianti, MS., Ph.D.

Abstrak— Material MOF Zr-BDC-NH₂ dan kedua variasi Al-Zr-BDC-NH₂ telah berhasil disintesis dan diketahui aktivitas katalitiknya terhadap konversi FFA pada reaksi esterifikasi *Palm Fatty Acid Distillate* (PFAD). Material Zr-BDC-NH₂ disintesis secara solvotermal menggunakan prekursor zirkonium tetraklorida (ZrCl₄) dan 2-amino-1,4-benzendikarboksilat (2-amino BDC) dalam pelarut N-N'-dimetilformamida (DMF) pada suhu 140 °C selama 6 jam. Sementara itu, Al-Zr-BDC-NH₂ disintesis secara solvotermal pada suhu 100 °C selama 48 jam, dengan variasi penambahan Zr/Al 0,5 dan 0,3. Hasil karakterisasi menggunakan XRD, FTIR, dan SEM masing-masing menunjukkan bahwa terjadi penurunan kristalinitas material, sedikit pergeseran bilangan gelombang pada ikatan Zr-O, dan penurunan ukuran kristal seiring dengan penambahan Al pada sintesis. Hasil SEM-EDX menunjukkan bahwa terdapat Al yang terkoordinasi dalam kerangka maupun yang menempel di luar kerangka MOF. Konversi FFA dihitung berdasarkan hasil titrasi asam basa dengan NaOH 0,1 N yang telah distandarisasi. Aktivitas katalitik material semakin besar seiring dengan penambahan Al pada sintesis dengan urutan konversi FFA : Zr-BDC-NH₂ (60,06%) < Al-Zr-BDC-NH₂ 0,5 (71,12%) < Al-Zr-BDC-NH₂ 0,3 (81,32%)

Kata kunci: substitusi ligan fungsional, penambahan logam, Zr-BDC-NH₂, Al-Zr-BDC-NH₂, solvotermal

AMINO (-NH₂) FUNCTIONAL LIGAND SUBSTITUTION AND ALUMINA ADDITION IN SYNTHESIS MOF Zr-BDC (UiO-66) MATERIAL BY SOLVOTHERMAL METHOD

Name : YULIA RACHMAWATI
NRP : 1411 100 059
Department : Chemistry ITS
Advisor Lecturer : Dra. Ratna Edianti, MS., Ph.D.

Abstract— MOF Zr-BDC-NH₂ and both variation of Al-Zr-BDC-NH₂ materials have been successfully synthesized and known catalytic activity for FFA conversion of esterification Palm Fatty Acid Distillate (PFAD). Zr-BDC-NH₂ material synthesized by solvothermal using precursor zirconium tetrachloride (ZrCl₄) and 2-amino-1,4-benzenedicarboxylate (2-amino BDC) in solvent N-N'-dimethylformamide (DMF) at temperature 140 °C for 6 hours. Meanwhile, Al-Zr-BDC-NH₂ synthesized by solvothermal at temperature 100 °C for 48 hours, with variation of addition Zr/Al 0,5 and 0,3. The characterization result using XRD, FTIR, and SEM showed the decreasing of material crystallinity, occurring of slight shift in wavenumber of Zr-O bond, and decreasing of crystal size, respectively, along with the addition of Al in synthesis. The result of SEM-EDX showed that Al assemble together to form big chunk and attached to the MOF framework. The FFA conversion calculated based on acid base titration with NaOH 0,1 N which has been standardized. Catalytic activity of materials for FFA conversion increase along with the addition of Al in synthesis, with following order : Zr-BDC-NH₂ (60,06%) < Al-Zr-BDC-NH₂ 0,5 (71,12%) < Al-Zr-BDC-NH₂ 0,3 (81,32%)

Keywords : functional ligan substitution, metal addition, Zr-BDC-NH₂, Al-Zr-BDC-NH₂, solvothermal

KATA PENGANTAR

Alhamdulillahirobbil'alamin. Puji syukur kehadiran Allah SWT yang selalu melimpahkan rahmat dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan Tugas Akhir dengan judul “Substitusi Ligan Fungsional NH_2 dan Penambahan Alumina pada Sintesis Material MOF Zr-BDC (UiO-66) secara Solvothermal”. Tulisan ini tidak akan terwujud tanpa bantuan, dukungan, doa serta dorongan semangat dari semua pihak. Untuk itu penulis berterima kasih kepada:

1. Ratna Edianti, MS., PhD, selaku Dosen Pembimbing atas semua saran, diskusi, dan bimbingan yang telah diberikan selama proses penyelesaian Skripsi.
2. Hamzah Fansuri, M.Si, Ph.D. selaku Ketua Jurusan Kimia
3. Prof. Dr. Mardi Santoso selaku Dosen Wali
4. Seluruh dosen Jurusan Kimia FMIPA ITS yang telah menjadi media transfer ilmu sehingga penulis dapat menyelesaikan perkuliahan
5. Ibu dan Bapak (Tutik Suharini dan Sugiarto Abdul Gani) serta kakak (Choirul Musfiqin) atas segala doa, dukungan materi, moral dan spiritual yang tiada henti.
6. Kepala Lab Kimia Material dan Energi atas ijin penggunaan alat-alat laboratorium.
7. Seluruh sahabatku angkatan 2011 atas segala waktu, kebersamaan, diskusi, dan bantuannya.
8. Teman-teman seperjuangan skripsi.
9. Kakak-kakak angkatan atas masukan dan bimbingannya.
10. Bapak Wayan Eka Mertana atas bantuannya untuk mendapat bahan PFAD di PT Sinarmas
11. Semua pihak yang telah membantu yang tidak mungkin saya sebutkan satu persatu.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa penulisan naskah skripsi ini tidak lepas dari kekurangan, oleh karena itu penulis mengharapkan kritik dan saran yang membangun untuk dapat meningkatkan

kualitas dan perbaikan lebih lanjut. Semoga skripsi ini dapat memberikan manfaat bagi penulis dan pembaca.

Surabaya, 2 Februari 2015

Penulis

DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR.....	viii
DAFTAR ISI.....	x
DAFTAR GAMBAR.....	xiii
DAFTAR TABEL.....	xv
DAFTAR LAMPIRAN.....	xvi
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Permasalahan.....	4
1.3 Tujuan.....	4
1.4 Manfaat.....	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	5
2.1 Metal Organic Frameworks.....	5
2.2 Zr-BDC (UiO-66).....	7
2.3 Fungsionalisasi Zr-BDC (UiO-66).....	9
2.4 Pengaruh Penambahan Ion Logam pada Kerangka.....	10
2.5 Karakterisasi.....	12
2.5.1 Difraksi Sinar-X (XRD).....	12
2.5.2 Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy (FTIR)	13
2.5.3 Scanning Electron Microscopy (SEM).....	15
2.6 Reaksi Esterifikasi.....	16
2.7 Katalis yang digunakan pada Reaksi Esterifikasi.....	17

BAB III METODOLOGI PENELITIAN.....	19
3.1 Alat dan Bahan.....	19
3.1.1 Alat.....	19
3.1.2 Bahan.....	19
3.2 Prosedur Sintesis.....	19
3.2.1 Sintesis Zr-BDC-NH ₂	19
3.2.2 Sintesis Al-Zr-BDC-NH ₂	20
3.3 Karakterisasi.....	20
3.3.1 Difraksi Sinar-X (XRD).....	20
3.3.2 Spektrofotometer FTIR.....	21
3.3.3 SEM.....	21
3.4 Uji Aktivitas Katalitik Material Hasil Sintesis.....	21
3.4.1 Standarisasi NaOH.....	21
3.4.2 Penentuan Kadar FFA awal (PFAD).....	22
3.4.3 Reaksi Esterifikasi.....	22
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....	23
4.1 Sintesis Zr-BDC-NH ₂ dan Al-Zr-BDC-NH ₂	23
4.2 Karakterisasi Material Hasil Sintesis.....	25
4.2.1 Difraktometer Sinar-X (XRD).....	26
4.2.2 Spektrofotometer <i>Fourier Transform Infrared</i> (FTIR).....	28
4.2.3 <i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM).....	31
4.2.4 <i>Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive</i>	

<i>X Ray</i> (SEM-EDX).....	35
4.3 Aktivitas Katalitik Material Hasil Sintesis pada Reaksi Esterifikasi <i>Palm Fatty Acid Distillate</i> (PFAD)	39
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....	45
5.1 Kesimpulan.....	45
5.2 Saran.....	45
DAFTAR PUSTAKA.....	47
LAMPIRAN.....	53
BIODATA PENULIS.....	75

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Puncak khas Zr-BDC.....	14
Tabel 3.1	Komposisi bahan untuk sintesis Al-Zr-BDC- NH ₂	20
Tabel 4.1	Perbandingan massa material hasil sintesis.....	25
Tabel 4.2	Derajat kristalinitas material hasil sintesis.....	27
Tabel 4.3	Bilangan gelombang material hasil sintesis pada enam daerah utama.....	30
Tabel 4.4	Persentase unsur-unsur dari data EDX.....	39
Tabel 4.5	Konversi FFA oleh masing-masing material hasil sintesis.....	42

DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN A	SKEMA KERJA.....	53
A.1	Skema Kerja Sintesis Zr-BDC-NH ₂	53
A.2	Skema Kerja Sintesis Al-Zr-BDC-NH ₂	55
A.3	Standarisasi NaOH.....	57
A.4	Penentuan kadar FFA awal (PFAD).....	58
A.5	Reaksi Esterifikasi.....	59
LAMPIRAN B	PERHITUNGAN.....	60
B.1	Standarisasi NaOH.....	60
B.2	Penentuan Kadar FFA awal (PFAD)	60
B.3	Penentuan Kadar FFA akhir (hasil esterifikasi).....	61
B.4	Konversi Kadar FFA.....	62
LAMPIRAN C	DATA KARAKTERISASI.....	63
C.1	Karakterisasi XRD.....	63
a.	Difraktogram Zr-BDC-NH ₂	63
b.	Difraktogram Al-Zr-BDC-NH ₂ (Zr/Al 0,5)	66
c.	Difraktogram Al-Zr-BDC-NH ₂ (Zr/Al 0,3)	69
C.2	Karakterisasi FTIR.....	72

a.	Spektra Zr-BDC-NH ₂	72
b.	Spektra Al-Zr-BDC-NH ₂ (Zr/Al 0,5).....	73
c.	Spektra Al-Zr-BDC-NH ₂ (Zr/Al 0,3).....	74

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Struktur MOF secara umum.....	5
Gambar 2.2	Struktur ligan organik yang mengaktifkan MOF sebagai katalis.....	6
Gambar 2.3	Struktur Zr-BDC.....	7
Gambar 2.4	Rongga pada Zr-BDC.....	8
Gambar 2.5	Struktur NH ₂ -H ₂ BDC, NO ₂ -H ₂ BDC, Br- H ₂ BDC.....	9
Gambar 2.6	Spektra FTIR piridin (kiri) dan Pola XRD (kanan), dimana (1) Al-MCM-41 (Si/Al=50); (2) Zr-Al-MCM-41 (Si/Al=200); (3) Zr-Al- MCM-41 (Si/Al=100); (4) Zr-Al-MCM-41 (Si/Al=50).....	11
Gambar 2.7	Pola XRD Zr-BDC.....	13
Gambar 2.8	Spektra FTIR dari Zr-BDC dan Zr-BDC-NH ₄ teraktivasi.....	14
Gambar 2.9	Mikrograf dari Zr-BDC.....	15
Gambar 4.1	Material hasil sintesis.....	25
Gambar 4.2	Difraktogram (a) Zr-BDC-NH ₂ ; (b) Zr/Al 0,5 ; (c) Zr/Al 0,3 ; dan (d) Zr-BDC referensi.....	26
Gambar 4.3	Spektra FTIR (a) Zr-BDC-NH ₂ ; (b) Zr/Al 0,5 ; dan (c) Zr/Al 0,3.....	29

Gambar 4.4	Mikrograf material Zr-BDC-NH ₂	32
Gambar 4.5	Mikrograf material Zr/Al 0,5.....	33
Gambar 4.6	Mikrograf material Zr/Al 0,3.....	34
Gambar 4.7	Mikrograf prekursor Al ₂ O ₃	35
Gambar 4.8	Spektra EDX (a) Zr-BDC-NH ₂ ; (b) Zr/Al 0,5 ; (c) Zr/Al 0,3.....	38
Gambar 4.9	Hasil reaksi esterifikasi.....	40
Gambar 4.10	Titik akhir titrasi antara fasa atas dengan NaOH.....	41

DAFTAR SKEMA

Skema 2.1	Reaksi esterifikasi secara umum.....	16
Skema 4.1	Mekanisme esterifikasi dengan katalis Zr- BDC-NH ₂	43

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

MOF (*Metal Organic frameworks*) merupakan material kristalin berpori yang tersusun atas ion logam dan ligan organik yang berikatan koordinasi membentuk suatu kerangka. Sejak ditemukannya MOF-5 oleh Yaghi dkk. pada 1999, hingga kini MOF menjadi pusat perhatian dalam riset kimia karena komposisinya yang beragam dengan pori-pori dan permukaan yang mudah diatur sesuai kebutuhan. Jenis MOF yang beragam tersebut didasarkan pada variasi ion logam dan ligan organik, sehingga tiap jenis MOF memiliki struktur, morfologi, dan sifat kimia yang khas. Ligan yang digunakan pada MOF berupa ligan organik multidentat yang mampu berikatan kovalen koordinasi dengan ion logamnya (Abid dkk., 2012). Kemampuan koordinasi antara ion logam dan ligan tiap MOF yang berbeda dapat dikontrol melalui komposisi dan kondisi reaksi.

Di sisi lain, MOF mempunyai satu kelemahan utama yaitu stabilitas termal yang rendah (Cavka dkk., 2008; Xiao dkk., 2005). Stabilitas dari beberapa *frameworks* pada dasarnya dipengaruhi oleh kekuatan ikatan kimia antara senyawa anorganik (logam) dan *linker* organik (Zhao dkk., 2013). Salah satu langkah untuk meningkatkan stabilitas hidrotermal MOF yaitu dengan peningkatan bilangan koordinasi dari ion logam (Low dkk., 2009). Unsur pada golongan IV dapat berinteraksi kuat dengan oksigen sehingga dapat menjadi pilihan sebagai dasar pembentukan struktur anorganik yang stabil dalam kombinasinya dengan *linker* yang mengandung oksigen. Dengan pertimbangan tersebut, zirkonium (Zr) sangat memungkinkan dipilih sebagai pusat kluster logam.

Zr-BDC (UiO-66) merupakan salah satu kelas dari MOF yang tersusun atas Zr sebagai ion logam dan BDC sebagai ligan organik. Material ini memiliki struktur 3-D oktahedral serta tetrahedral dengan diameter rongga berturut-turut 11 dan 8 Å. Aktivitas katalitik dari Zr-BDC belum banyak dilaporkan. Melalui beberapa penelitian ditunjukkan bahwa aktivitas katalitik dari Zr-BDC masih relatif rendah. Hal tersebut diperkuat oleh penelitian Dhakshinamoorthy dkk. (2010) yang menyatakan bahwa aktivitas katalitik Zr-BDC masih lebih rendah bila dibandingkan dengan Zr-BDC-NO₂, sehingga perlu ditambahkan suatu logam atau ligan yang dapat meningkatkan aktivitas katalitik material tersebut. Sintesis material Zr-BDC dengan penambahan ligan fungsional seperti NO₂ dan NH₂ telah banyak dilakukan namun belum banyak laporan untuk sintesis dengan penambahan logam aktif.

Aplikasi Zr-BDC sebagai katalis heterogen didasarkan pada sisi aktifnya yang dapat berupa logam atau kluster logam, penjabakan logam dalam pori, atau gugus fungsi ligan. Tantangan dalam sintesis Zr-BDC adalah modifikasi komposisi kimia maupun fungsionalitas tanpa merubah topologi asli. Telah banyak penelitian yang menggunakan ligan fungsional ke dalam MOF. Namun penelitian dengan penggunaan ligan fungsional sekaligus penambahan logam pada sintesis Zr-BDC (UiO-66) belum pernah dilaporkan.

Penambahan logam aktif ke dalam material katalis bertujuan untuk meningkatkan pengaruh dari sisi asam logam terhadap aktivitas katalisisnya. Sebagai contoh, Boroujeni (2010) melaporkan bahwa penambahan aluminium triklorida (AlCl₃) ke dalam SiO₂ mampu meningkatkan jumlah sisi asam Lewis sehingga lebih efisien dan selektif pada reaksi asilasi Fiedel-Craft dari komponen aromatik. Di sisi lain, Alumina merupakan material oksida yang banyak diaplikasikan sebagai katalis maupun pendukung katalis dalam berbagai reaksi bertemperatur tinggi. Alumina memiliki keunggulan seperti kekerasan yang

tinggi, ketahanan kimia yang baik, dan kestabilan termal yang tinggi. Senyawa ini mengandung ion logam aktif Al^{3+} dengan sisi asam Lewis yang lebih kuat daripada Ti^{4+} dan Zr^{4+} .

Rasio logam-logam penyusun tidak hanya memberi pengaruh pada keasaman tetapi juga pada struktur kerangka. Eswaramoorthi dkk. (2004) melaporkan bahwa penambahan logam Zr pada struktur Al-MCM-41 dapat meningkatkan aktivitas dan selektivitas katalis pada reaksi hidroisomerisasi. Namun penambahan Zr tersebut mempengaruhi struktur asli Al-MCM-41 dimana strukturnya tidak lagi berbentuk heksagonal. Peningkatan kadar Al dalam *framework* MCM-41 dapat menurunkan luas permukaan, volume dan diameter pori sehingga memicu kerusakan parsial struktur selama kalsinasi (Mokaya dan Jones, 1997). Sementara itu, pada sintesis paduan oksida ZnO-ZrO_2 dengan variasi rasio Zn:Zr berturut-turut 1:1, 2:1 dan 1:2, dihasilkan luas permukaan BET dan volume mikropori paling besar pada rasio Zn:Zr (2:1) yang sesuai untuk aplikasi degradasi fotokatalitik 2,4-diklorofenol. Namun di sisi lain perpaduan dua logam tersebut justru menurunkan kristalinitas dari masing-masing oksida ZnO maupun ZrO_2 membentuk serbuk komposit (Sherly dkk., 2014).

Berdasarkan uraian di atas, maka pada penelitian ini dilakukan sintesis Zr-BDC- NH_2 dan Al-Zr-BDC- NH_2 untuk mengetahui pengaruh penambahan Alumina terhadap struktur Zr-BDC- NH_2 yang terbentuk. Pengaruh tersebut dianalisa berdasarkan karakterisasi *X-Ray diffraction* (XRD), Spektrofotometer *Fourier Transform Infra-Red* (FTIR), dan *Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX). Material hasil sintesis selanjutnya diuji aktivitas katalitiknya terhadap konversi *Free Fatty Acid* (FFA) pada reaksi esterifikasi *Palm Fatty Acid Distillate* (PFAD)

1.2 Permasalahan

Pada penelitian ini dilakukan sintesis katalis Zr-BDC-NH₂ dan Al-Zr-BDC-NH₂ dengan variasi Zr/Al 0,5 dan 0,3. Rumusan masalah yang dapat diangkat dari penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Bagaimana pengaruh penambahan Alumina terhadap struktur Zr-BDC-NH₂ yang terbentuk?
2. Bagaimana aktivitas katalitik Zr-BDC-NH₂ dan kedua variasi Al-Zr-BDC-NH₂ terhadap konversi FFA pada reaksi esterifikasi *Palm Fatty Acid Distillate* (PFAD)?

1.3 Tujuan

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk

1. mengetahui pengaruh penambahan Alumina terhadap struktur Zr-BDC-NH₂ yang terbentuk
2. mengetahui aktivitas katalitik Zr-BDC-NH₂ dan kedua variasi Al-Zr-BDC-NH₂ terhadap konversi FFA pada reaksi esterifikasi *Palm Fatty Acid Distillate* (PFAD)

1.4 Manfaat

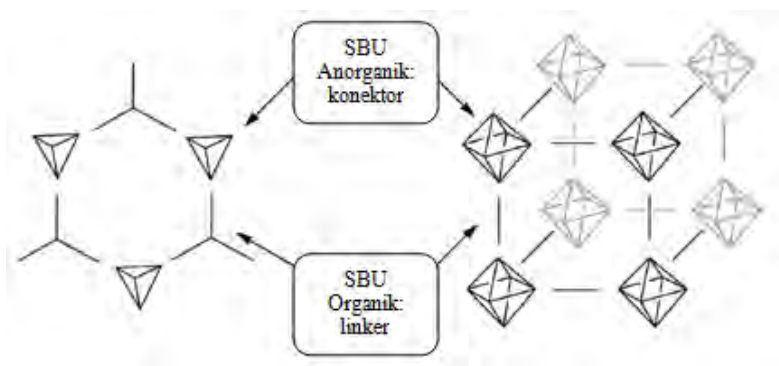
Hasil dari penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi ilmiah mengenai karakteristik padatan Zr-BDC-NH₂ dan Al-Zr-BDC-NH₂ hasil sintesis maupun aplikasinya di bidang katalis.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

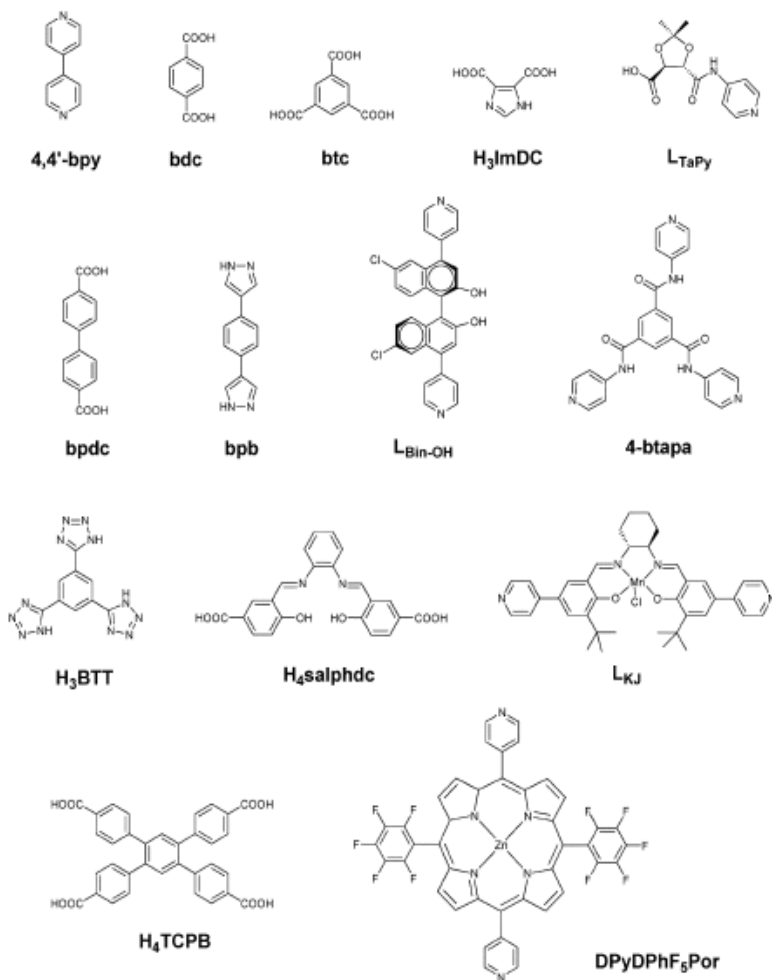
2.1 *Metal Organic Frameworks*

Metal organic frameworks merupakan kelas baru dari material berpori. Material ini tersusun atas unit pembangun sekunder (SBU) organik dan anorganik. SBU merupakan bentuk penyederhanaan untuk mempermudah klasifikasi MOF. Pada MOF, SBU terbagi menjadi linker organik dan konektor ion logam (Gambar 2.1). Kedua linker dan konektor tersebut berikatan koordinasi yang kemudian membentuk suatu kerangka.



Gambar 2.1 Struktur MOF secara umum (Oien, 2012)

MOF umumnya memiliki volume pori pada kisaran dari 0.2 hingga 0.8 cm³/g namun pada beberapa MOF ukuran pori dapat mencapai 1.1 cm³/g (Roswell dkk., 2004). Struktur MOF dipengaruhi oleh karakteristik ligan penyusunnya, seperti sudut, panjang ligan, *bulkiness*, kiralitas, dan sebagainya. Ligan organik yang dapat mengaktifkan MOF sebagai katalis ditunjukkan pada Gambar 2.2

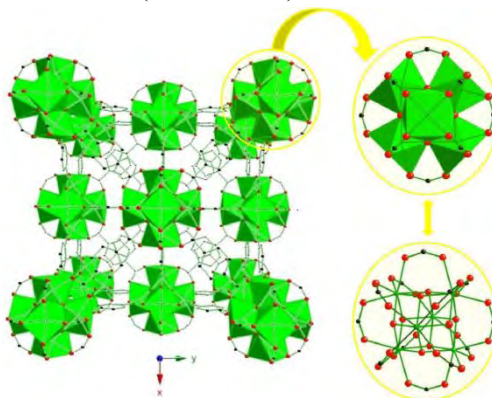


Gambar 2.2 Struktur ligan organik yang mengaktifkan MOF sebagai katalis (Long dkk., 2009)

MOF banyak digunakan dalam berbagai aplikasi seperti pemisahan gas, penyimpan gas, katalisis, maupun kemagnetan. Salah satu jenis MOF yang menjanjikan yaitu Zr-BDC (UiO-66). Material ini merupakan jenis MOF paling stabil, yang tidak mengalami degradasi oleh asam, berbagai pelarut, atau pun kelembaban. Zr-BDC juga dapat difungsionalisasi dengan berbagai cara, salah satunya menggunakan linker dengan gugus fungsi pada saat sintesis. (Peterson 2013)

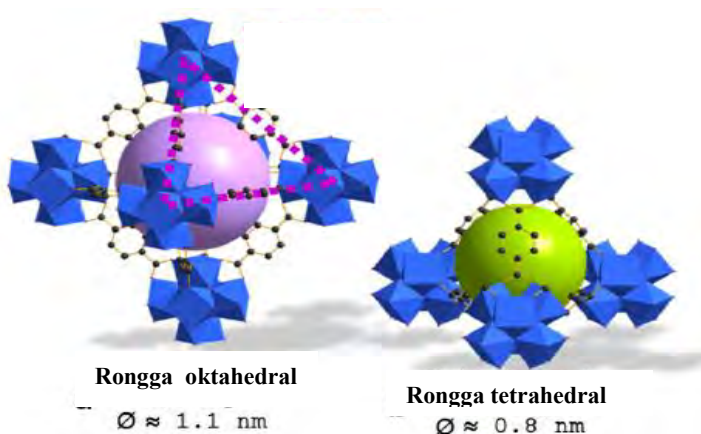
2.2 Zr-BDC (UiO-66)

Zr-BDC merupakan MOF yang tersusun atas heksamer polihedra $\text{ZrO}_6(\text{OH})_2$ yang berkoordinasi delapan dengan ligan 1,4-benzen-dikarboksilat (Gambar 2.3)



Gambar 2.3 Struktur Zr-BDC (Nanthamathee., 2013)

Material ini memiliki pori kubik 3D yang kaku, terdiri dari rongga oktahedral berdiameter 1.1 nm dan rongga tetrahedral berdiameter 0.8 nm, seperti pada Gambar 2.4. Zr-BDC memiliki stabilitas termal yang tinggi hingga 773 K dan stabilitas kimia yang baik terhadap pelarut seperti air, aseton, benzene dan dimetilformamida yang berguna dalam katalisis. (Timofeeva, 2014)



Gambar 2.4 Rongga pada Zr-BDC (Barcia dkk., 2011)

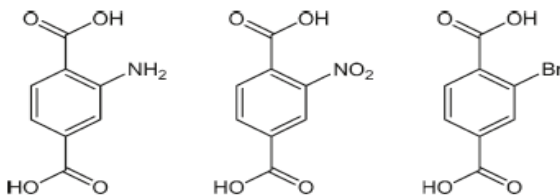
Secara umum, material Zr-BDC disintesis dari ZrCl_4 sebagai sumber logam, BDC sebagai ligan organik, dan DMF sebagai pelarut untuk terbentuknya struktur oktahedral $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ (Cavka dkk., 2008). Sintesis dilakukan secara solvothermal dimana reaktan dan pelarut dipanaskan dalam *autoclave* dan dipertahankan pada suhu di atas titik didih pelarut DMF, yaitu 120°C selama 24 jam. Hal tersebut akan mengakibatkan peningkatan kelarutan padatan dan kecepatan reaksi antar padatan. Metode solvothermal harus dilakukan pada sistem tertutup untuk mencegah hilangnya pelarut saat dipanaskan di atas titik didihnya. (Ismaundar, 2004)

Dalam sintesis material Zr-BDC, pemilihan pelarut dapat memberikan pengaruh terhadap hasil sintesis yang diinginkan. Penggunaan pelarut organik lain seperti metanol, gliserin dan kloroform hanya mengakibatkan terjadinya polimerisasi dari ligan H_2BDC . Zr-BDC (UiO-66) dapat diperoleh melalui penggunaan pelarut etanol, aseton dan n-heptana namun produk yang dihasilkan masih mengandung pengotor. Material Zr-BDC (UiO-66) murni hanya dapat diperoleh melalui penggunaan pelarut DMF dalam sintesisnya (Zhao dkk., 2013).

Sintesis Zr-BDC pada penelitian sebelumnya menghasilkan material dengan ukuran partikel seragam yaitu 200 nm, luas daerah BET 1080 m²/g dan volume pori 0,52 cm³/g (Cavka dkk., 2008). Pada tahun 2012, Zr-BDC yang disintesis oleh Abid dkk. menghasilkan peningkatan luas BET dan volume pori sebesar 1433 m²/g dan 0,63 cm³/g. Peningkatan kapasitas adsorpsi untuk penyimpanan gas dapat dilakukan melalui proses aktivasi (Abid dkk., 2012).

2.3 Fungsionalisasi Zr-BDC (UiO-66)

Penelitian lanjutan seputar modifikasi dan fungsionalisasi Zr-BDC telah banyak dilakukan (Chavan dkk., 2010; Kandiah dkk., 2010). Benzen dikarboksilat yang digunakan sebagai ligan organik dalam sintesis material Zr-BDC disubstitusi dengan ligan fungsional seperti NH₂-H₂BDC, NO₂-H₂BDC, maupun Br-H₂BDC (Gambar 2.5) sehingga dihasilkan material baru Zr-BDC-NO₂, Zr-BDC-NH₂, dan Zr-BDC-Br. Modifikasi tersebut tidak merubah secara signifikan stabilitas termal dan kimia, namun dapat merubah sifat sisi asam-basa (Kandiah dkk., 2010). Pada penelitian oleh Zhang dkk. (2013) peran ligan BDC digantikan oleh ligan organik 2,6-asam naftalen dikarboksilat (NDC) dalam pelarut yang sama yaitu DMF. Material Zr-NDC yang dihasilkan memiliki struktur kristal dan topologi yang mirip dengan Zr-BDC namun aplikasinya lebih ditujukan untuk sensor molekul kecil bukan untuk penyimpanan gas.



Gambar 2.5 Struktur NH₂-H₂BDC, NO₂-H₂BDC, Br-H₂BDC (Kandiah dkk, 2010)

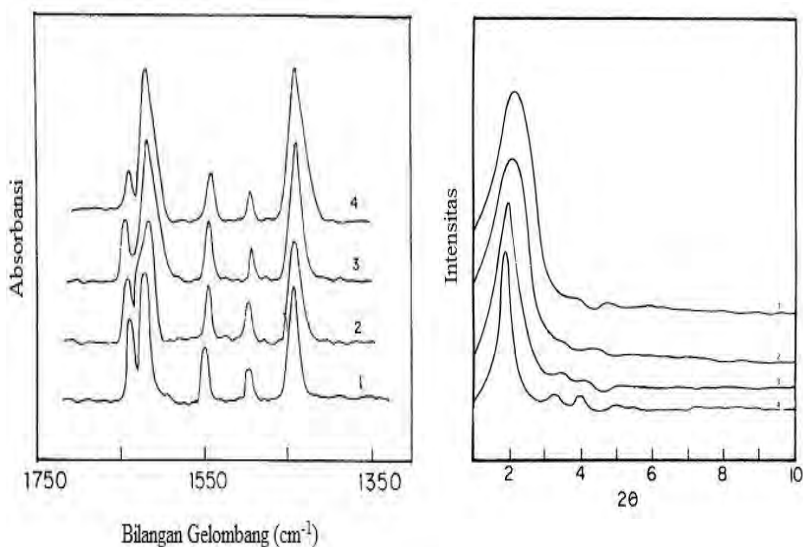
Aplikasi dari material UiO-66 banyak ditujukan untuk penyimpanan gas karbondioksida dan hidrogen. Selain itu, aktivitas katalitik dari Zr-BDC (UiO-66) telah dilaporkan dalam beberapa macam reaksi organik seperti kondensasi cross-aldol melalui penambahan ligan fungsional NH_2 (Vermoortele dkk., 2011) dan asetilisasi benzaldehid dengan metanol (Timofeeva dkk., 2014). Ahn dkk. (2013) melaporkan aktivitas katalitik dari Zr-BDC dan Zr-BDC- NH_2 berkaitan dengan sifat asam-basa Lewis dalam sikloadisi CO_2 , dimana diketahui aktivitas katalitik Zr-BDC- NH_2 lebih tinggi dibandingkan Zr-BDC. Katalis Zr-BDC- NH_2 merupakan katalis heterogen yang dapat digunakan kembali tanpa kehilangan aktivitas katalitik dan kestabilan strukturnya. (Ahn dkk., 2013)

2.4 Pengaruh Penambahan Ion Logam pada Kerangka

Penambahan logam aktif saat sintesis dapat meningkatkan fungsi suatu material baik sebagai adsorben maupun katalis. Beberapa ion logam yang sesuai digunakan untuk menambah fungsi aplikasi Zr-BDC antara lain : Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , V^{4+} , V^{3+} , V^{2+} , Nb^{3+} , Ta^{3+} , Cr^{3+} , Mo^{3+} , W^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} , Re^{3+} , Re^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ru^{3+} , Ru^{2+} , Os^{3+} , Os^{2+} , Co^{3+} , Co^{2+} , Rh^{2+} , Rh^+ , Ir^{2+} , Ir^+ , Ni^{2+} , Ni^+ , Pd^{2+} , Pd^+ , Pt^{2+} , Pt^+ , Cu^{2+} , Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Si^{4+} , Si^{2+} , Ge^{4+} , Ge^{2+} , Sn^{4+} , Sn^{2+} , Pb^{4+} , Pb^{2+} , As^{5+} , As^{3+} , As^+ , Sb^{5+} , Sb^{3+} , Sb^+ , Bi^{5+} , Bi^{3+} , Bi^+ , dan kombinasi dari ion – ion logam tersebut (Yaghi dkk., 2010).

Penambahan logam aktif ke dalam suatu material perlu dipertimbangkan karena rasio logam-logam penyusun dapat mempengaruhi struktur dan sifat dari material tersebut. Pada material Al-MCM-41, meningkatnya kadar Al yang tergabung dalam *framework* dapat menurunkan luas permukaan, volume dan diameter pori sehingga memicu kerusakan parsial struktur selama kalsinasi (Mokaya dan Jones, 1997). Sementara itu, Eswaramoorthi dkk. (2004) melaporkan penambahan logam Zr

pada Al-MCM-41 telah berhasil dilakukan, yang dikarakterisasi dengan FT-IR piridin dan XRD (Gambar 2.6). Spektra FT-IR piridin menunjukkan penambahan Zr dapat meningkatkan keasaman material.



Gambar 2.6 Spektra FTIR piridin (kiri) dan Pola XRD (kanan), dimana (1) Al-MCM-41 (Si/Al=50); (2) Zr-Al-MCM-41 (Si/Al=200); (3) Zr-Al-MCM-41 (Si/Al=100); (4) Zr-Al-MCM-41 (Si/Al=50) (Eswaramoorthi dkk., 2004)

Pola XRD menunjukkan material Al-MCM-41 tidak dapat mempertahankan struktur heksagonalnya akibat masuknya Zr dalam kerangka (Eswaramoorthi dkk., 2004). Sementara itu, Yang dkk. (2014) melaporkan berhasil melakukan sintesis Co-MOF-5 secara solvotermal dengan variasi rasio volume etanol : DMF dan variasi konsentrasi reaktan. Semakin meningkat perbandingan pelarut, semakin besar ukuran kristal yang

dihasilkan. Material Co-MOF-5 tersebut menghasilkan tingkat hidrostabilitas dan porositas yang lebih tinggi dibandingkan MOF-5, sehingga membuka peluang untuk aplikasinya sebagai katalis.

2.5 Karakterisasi

2.5.1 Difraksi Sinar-X (XRD)

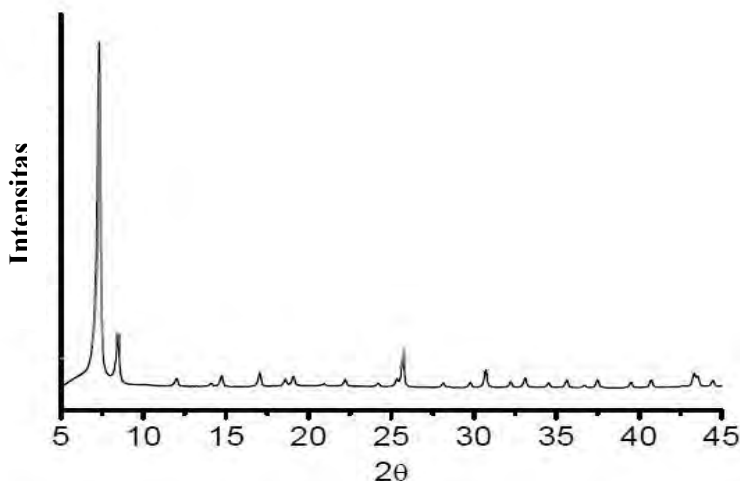
XRD merupakan teknik yang digunakan untuk analisa kristal dalam suatu sampel. Sampel tersebut dapat berupa serbuk, padatan, film atau pita. Prinsip kerja XRD adalah berkas sinar-X ditembakkan pada material kristalin pada sudut θ , sebagian dihamburkan oleh atom-atom di permukaan dan sebagian yang lain menembus ke atom-atom lapisan kedua. Sinar ini kemudian dihamburkan lagi sebagian sehingga bagian yang tak dihamburkan akan menembus ke lapisan ketiga, begitu seterusnya. Difraksi sinar merupakan akumulasi dari hamburan-hamburan sinar tersebut dan memiliki sudut yang berbeda-beda terhadap sinar primer.

Hubungan panjang gelombang sinar-X (λ), setengah sudut difraksi sinar (θ), dan jarak antar bidang atom dalam kristal (d) dituliskan secara matematis sebagai berikut:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

dimana n adalah orde atau tingkat difraksi (0, 1, 2, 3, ...)

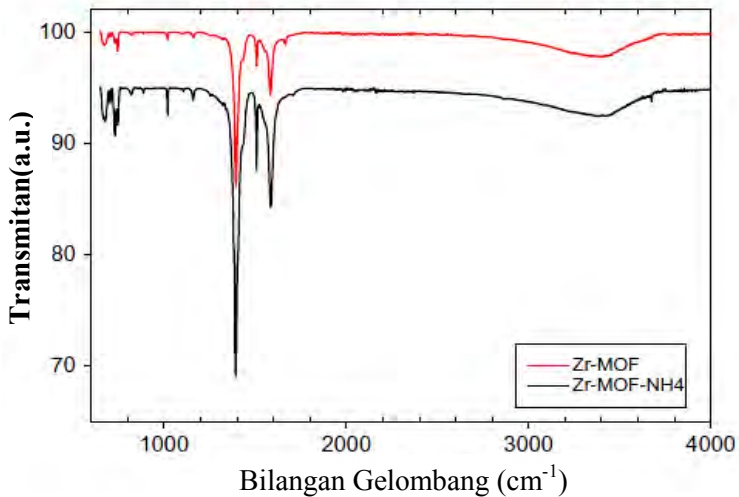
Persamaan tersebut dikenal dengan Hukum Bragg. Dengan bantuan persamaan ini tipe struktur kristal dapat ditentukan (Ismaundar, 2004). Difraktogram pada Gambar 2.7 menunjukkan bahwa material Zr-BDC (UiO-66) secara khas muncul pada puncak $2\theta=7$ hingga 8° .



Gambar 2. 7 Pola XRD Zr-BDC (Cavka dkk, 2008)

2.5.2 *Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy (FTIR)*

Fourier Transform Infra Red (FTIR) merupakan teknik analisis yang digunakan untuk menentukan komposisi gugus fungsi dari senyawa sehingga dapat memberikan informasi untuk penentuan struktur molekulnya. Analisa FTIR didasarkan pada vibrasi internal atom gugus fungsi. Inti-inti atom yang terikat secara kovalen akan mengalami getaran bila molekul menyerap radiasi infra merah dan energi yang diserap tersebut dapat menaikkan amplitudo getaran atom-atom yang terikat. Tipe ikatan bersifat spesifik terhadap panjang gelombang serapan. Akibatnya tiap molekul memiliki karakteristik spektrum infra merah pada konsentrasi ukur tertentu, yang dapat dibedakan dari spektrum lain melalui posisi dan intensitas serapan. Sehingga dapat digunakan untuk identifikasi dan analisa kuantitatif. Data hasil karakterisasi FTIR dapat mendukung data hasil karakterisasi teknik lain, seperti XRD. Spektra Zr-BDC ditunjukkan pada Gambar 2.8



Gambar 2.8 Spektra FTIR dari Zr-BDC dan Zr-BDC-NH₄ teraktivasi (Abid dkk., 2012)

Berdasarkan Spektra FTIR tersebut material Zr-BDC memiliki puncak khas yang tertera pada Tabel 2.1

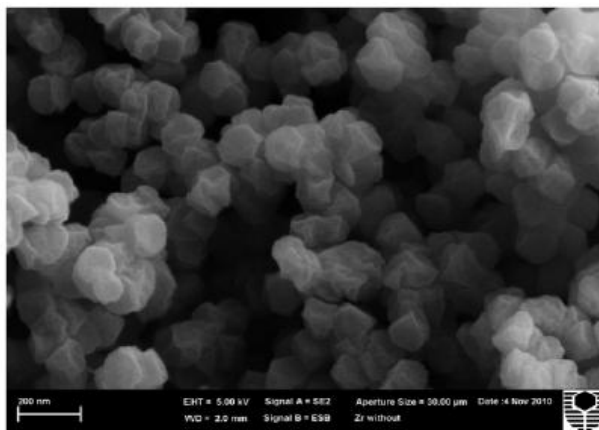
Tabel 2.1 Puncak khas Zr-BDC

Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)	Jenis Ikatan
~1600	C=O <i>stretching</i>
1450–1580	C=C aromatic
1400	C-O dari C-OH karboksilat
600-800	Ikatan OH dan CH, ikatan Zr-O

2.5.3 Scanning Electron Microscopy (SEM)

Scanning Electron Microscopy merupakan mikroskop yang dapat memindai morfologi dari suatu padatan dengan cara mengganti fungsi cahaya dengan elektron. SEM dapat digunakan untuk menentukan struktur kristal, ukuran dan susunan kristal dari suatu permukaan padatan. Hal ini sangat bermanfaat untuk penentuan struktur suatu material berpori dan besar porositasnya. SEM mempunyai jangkauan magnifikasi 20-100.000 kali. Gambar yang dihasilkan berupa tiga dimensi dan 300-600 kali lebih baik daripada mikroskop optik (Whyman, 1996).

Saat berkas elektron (diameter 5-10 nm) ditembakkan dengan energi tinggi maka akan terjadi interaksi elektron antara elektron yang ditembakkan dengan elektron yang berada pada permukaan kristal. Adanya elektron yang mengenai elektron akan memantul kembali sebagai elektron sekunder dan memberikan sinyal-sinyal yang kemudian ditangkap oleh detektor di atasnya. (West, 1989). Morfologi kristal Zr-BDC ditunjukkan pada Gambar 2.9.



Gambar 2.9 Mikrograf dari Zr-BDC (Abid dkk., 2012)

2.7 Katalis yang digunakan pada Reaksi Esterifikasi

Umumnya esterifikasi dilakukan dalam fasa homogen dengan adanya katalis asam seperti asam sulfat, asam fosfat, asam klorida, dan asam sulfonat organik. Namun penggunaan katalis homogen asam tersebut menimbulkan masalah korosi dan kontaminasi, oleh sebab itu katalis heterogen asam telah dipelajari sebagai alternatif. Ramu dkk. (2004) melaporkan bahwa katalis asam (WO_3/ZrO_2) pada esterifikasi asam palmitat dengan metanol memiliki aktivitas yang tinggi dan didapatkan korelasi yang baik antara keasaman dan aktivitas katalis, mengindikasikan pengaruh kuat keasaman dan adanya zirkonia tetragonal. Kiss dkk. (2006) juga melaporkan bahwa Zirkonia tersulfasi memiliki aktivitas pada beberapa reaksi terkatalisis asam. Resin penukar ion seperti Amberlyst dan Nafion terbukti efektif, namun memiliki stabilitas termal yang rendah pada temperatur tinggi (Steinigeweg dan Gmehling, 2003). MCM-41 berpendukung asam heteropoli juga efektif untuk esterifikasi fasa gas (Mbaraka dkk, 2003).).

Penambahan logam lain seperti oksida logam pada katalis heterogen asam dapat meningkatkan aktivitas katalitik. Sun dkk. (2005) melaporkan bahwa penambahan Al pada zirkonia tersulfasi dapat meningkatkan luas permukaan, stabilitas dan aktivitas katalitik. (Park dkk, 2008) melaporkan bahwa material $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ memiliki aktivitas dan keasaman yang tinggi untuk reaksi esterifikasi dan transesterifikasi. Namun, S- ZrO_2 kehilangan aktivitas yang cukup besar untuk reaksi selanjutnya. Oleh sebab itu, oksida logam lain juga digunakan untuk meningkatkan aktivitasnya. (Reddy dkk., 2009).

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah botol duran, botol timbang, botol ampul, gelas beker, gelas ukur, kertas wrap, hot plate, neraca analitik, pengaduk besi, pipet tetes, pipet ukur, propipet, oven, vakum, refluks, labu bundar leher 3, pengaduk magnetik, penangas minyak, corong pisah, buret, erlenmeyer, labu pengenceran, statip, *X-Ray diffraction* (XRD) (XRD-JEOL), spektrofotometer FTIR (8400S Shimadzu), SEM (SEM-Zeiss, EVO MA10)

3.1.2 Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Zirkonium tetraklorida (ZrCl_4 , Sigma-Aldrich, 99.0%), 2-amino-1,4-asam benzendikarboksilat (2-amino BDC, Sigma-Aldrich 99.0%), Al_2O_3 , N,N-dimetilformamida (DMF, Merck, 99.8%), kloroform (CHCl_3 , Merck, 99.9%), *Palm Fatty Acid Distillate* (PFAD), metanol, es batu, NaOH, Asam Oksalat, Indikator PP, Isopropil alkohol

3.2 Prosedur Sintesis

3.2.1 Sintesis Zr-BDC-NH₂

Sebanyak 0,349 gram ZrCl_4 dan 0,407 gram 2 amino BDC (perbandingan mol 1:1,5) dilarutkan dengan 45 mL DMF dalam botol duran tertutup, kemudian diaduk dengan pengaduk magnetik selama 30 menit dan direaksikan dalam oven pada suhu 140 °C selama 6 jam. Campuran lalu didinginkan selama 24 jam pada suhu ruang dan endapan yang terbentuk dipisahkan melalui

dekantasi. Endapan yang diperoleh direndam dalam 45 mL DMF selama 24 jam. Setelah itu endapan dicuci dengan kloroform untuk menghilangkan pengotor dengan perendaman dalam 45 ml kloroform selama 24 jam. Pencucian dengan kloroform tersebut dilakukan dua kali. Endapan kuning yang diperoleh kemudian divakum pada 70 °C selama 1 jam dan dioven pada 90 °C selama 18 jam. Padatan yang diperoleh dikarakterisasi menggunakan difraktometer Sinar-X (XRD), spektrofotometer FTIR, dan SEM.

3.2.2 Sintesis Al-Zr-BDC-NH₂

Sintesis Al-Zr-BDC-NH₂ dilakukan dengan variasi persentase alumina yang ditambahkan, yaitu Zr/Al 0,5 dan Zr/Al 0,3. Material Al-Zr-BDC-NH₂ disintesis dengan komposisi sesuai Tabel 3.1

Tabel 3.1 Komposisi bahan untuk sintesis Al-Zr-BDC-NH₂

Perbandingan mol Zr/Al	Al ₂ O ₃ (g)	ZrCl ₄ (g)	2-amino BDC (g)	DMF (ml)
0,5	0,3	0,349	0,407	60
0,3	0,5	0,349	0,407	60

Sumber Al yang digunakan adalah Al₂O₃. Karena sifatnya yang sukar larut dalam DMF, maka pada awal sintesis ZrCl₄ dan 2-Amino BDC dilarutkan terlebih dahulu dalam 60 mL DMF. Kemudian ditambahkan Al₂O₃ kedalam campuran dan diaduk menggunakan pengaduk magnetik selama 30 menit. Campuran lalu dioven 100 °C selama 48 jam. Prosedur selanjutnya sama dengan sintesis Zr-BDC-NH₂.

3.3 Karakterisasi

3.3.1 Difraksi Sinar X (XRD)

Analisis XRD dapat menentukan morfologi kristal Zr-BDC-NH₂ dan Al-Zr-BDC-NH₂. Pola hamburan difraksi X-ray

didapatkan dengan difraktometer X-ray menggunakan radiasi Cu K α ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$). Analisis dilakukan dengan sudut 2θ dari $5-50^\circ$. Hasil karakterisasi berupa data berbentuk kurva antara intensitas puncak difraksi sampel dan sudut 2θ . Data tersebut kemudian dicocokkan dengan data Zr-BDC referensi.

3.3.2 Spektrofotometer FTIR

Analisis FTIR digunakan untuk mengetahui gugus fungsi pada ligan organik. Spektra FTIR tersebut dideteksi pada 500 hingga 4000 cm^{-1} . Sampel disiapkan melalui penggerusan dengan KBr (perbandingan 1:99) pada mortal agat hingga homogen lalu diambil beberapa milligram untuk dimampatkan menjadi pelet KBr yang transparan. Kemudian pelet tersebut ditempatkan pada holder dan dimasukkan pada instrumen FTIR untuk dianalisis

3.3.3 SEM

Analisis Scanning Electron Microscopy (SEM) menggunakan SEM-Zeiss, EVO MA10

3.4 Uji Aktivitas Katalitik Material Hasil Sintesis

Pada penelitian ini, aktivitas katalis diuji terhadap konversi FFA dari reaksi esterifikasi PFAD. Kadar FFA tersebut dapat ditentukan melalui metode titrasi asam basa dengan NaOH 0, 1 N yang telah distandarisasi. Berikut adalah tahapan prosedur yang akan dilakukan :

3.4.1 Standarisasi NaOH

Sebelum digunakan untuk titrasi asam basa, NaOH distandarisasi dengan Asam oksalat. Sebanyak 0, 63 gram Asam oksalat dilarutkan dalam 100 mL aquades untuk membuat larutan Asam Oksalat 0,1 N. Larutan kemudian dimasukkan ke dalam buret. Sebanyak 0,4 gram NaOH dilarutkan dalam 100 mL aquades untuk membuat larutan NaOH. Lalu dimasukkan 5 mL larutan NaOH ke dalam erlenmeyer dan diberi 2 tetes indikator

PP. Selanjutnya dilakukan titrasi, volum asam oksalat dihitung hingga larutan NaOH berubah dari warna merah muda menjadi tak berwarna. Normalitas NaOH dihitung dengan persamaan :

$$V \text{ NaOH} \times N \text{ NaOH} = V \text{ Oksalat} \times N \text{ Oksalat} \quad (3.1)$$

3.4.2 Penentuan Kadar FFA awal (PFAD)

Sebanyak 1 gram PFAD dilarutkan dalam 5 mL isopropil alkohol lalu dipanaskan. Setelah dingin, diberi 3 tetes indikator PP dan dilakukan titrasi dengan NaOH yang telah distandarisasi. Volum NaOH dihitung hingga larutan berubah dari warna kekuningan menjadi merah muda. Kadar FFA dan Konversi FFA masing-masing dihitung dengan persamaan :

$$\% \text{ FFA} = \frac{N \text{ NaOH} \times V \text{ NaOH} \times 25,6}{m \text{ Sampel}} \quad (3.2)$$

3.4.3 Reaksi Esterifikasi

Esterifikasi dilakukan dalam labu bundar leher 3 yang dilengkapi dengan tutup karet, kondensor dan pipa pengaman. Sebanyak 3 gram minyak dan 12,75 mL metanol (perbandingan mol 1 : 30) dimasukkan kedalam labu bundar leher 3. Lalu ditambahkan sebanyak 0,24 gram katalis (8% berat PFAD) ke dalamnya dan dipanaskan 60 °C. Reaksi dilakukan selama 2 jam disertai kecepatan pengadukan 600 rpm. Hasil reaksi kemudian dimasukkan ke corong pisah hingga terbentuk 2 fasa, dimana fasa atas adalah larutan kuning yang mengandung metil ester dan fasa bawah adalah katalis. Selanjutnya dilakukan titrasi terhadap fasa atas. Kadar FFA dan besar konversi FFA masing-masing dihitung dengan persamaan (3.2) dan (3.3)

$$\text{Konversi FFA} = \frac{\text{Kadar FFA awal} - \text{Kadar FFA akhir}}{\text{Kadar FFA awal}} 100\% \quad (3.3)$$

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini material UiO-66-NH₂ berhasil disintesis menggunakan prekursor zirkonium tetraklorida (ZrCl₄) dan 2-amino-1,4-benzendikarboksilat (2-amino BDC) dalam pelarut N-N'-dimetilformamida (DMF) secara solvothermal pada suhu 140 °C selama 6 jam. Disamping itu, material Al-UiO-66-NH₂ juga berhasil disintesis secara solvothermal pada suhu 100 °C selama 48 jam, dengan variasi penambahan alumina. Semua padatan hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan difraktometer Sinar-X (XRD), spektrofotometer FT-IR, dan *Scanning Elektron Microscope* (SEM). Padatan hasil sintesis tersebut kemudian diuji aktivitas katalitiknya terhadap konversi FFA pada reaksi esterifikasi *Palm Fatty Acid Distillate* (PFAD).

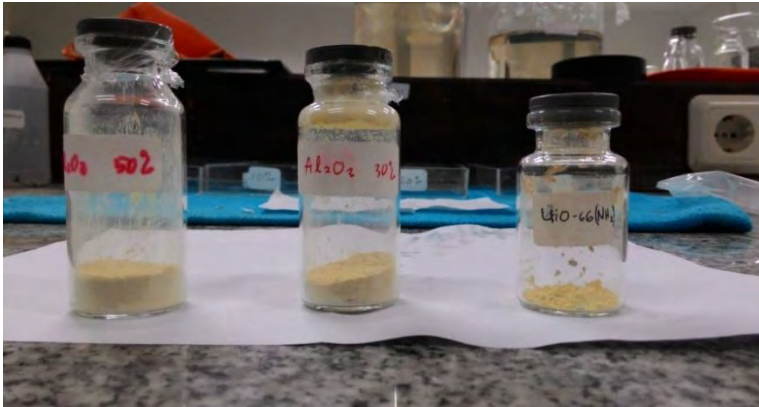
4.1 Sintesis Zr-BDC-NH₂ dan Al-Zr-BDC-NH₂

Material Zr-BDC-NH₂ disintesis berdasarkan penelitian sebelumnya oleh Lely (2014), dimana perbandingan mol logam Zr dan ligan BDC yang digunakan adalah 1:1,5 dan dihasilkan struktur oktahedral dari Zr-BDC (UiO-66) dengan tingkat kristalinitas yang tinggi sesuai pola XRD. Pada penelitian ini dilakukan substitusi ligan 2-amino BDC untuk mengetahui pengaruh gugus fungsional amino (NH₂) terhadap struktur padatan Zr-BDC (UiO-66). Sintesis UiO-66-NH₂ dilakukan dengan mereaksikan 1,5 mmol ZrCl₄ dengan 2,25 mmol 2-amino BDC dalam 45 mL DMF. Campuran kemudian diaduk agar lebih homogen. Reaksi solvothermal dilakukan dalam oven pada suhu 140 °C selama 6 jam.

Metode sintesis material Zr-BDC (UiO-66) telah banyak dikembangkan, seperti substitusi ligan fungsional NH₂, NO₂, maupun Br. Namun penelitian dengan substitusi ligan sekaligus penambahan logam lain pada sintesis Zr-BDC belum pernah

dilaporkan. Oleh karena itu pada penelitian ini juga dilakukan sintesis material Al-Zr-BDC-NH₂ dengan variasi Zr/Al 0,5 dan 0,3. Tujuannya adalah untuk mengetahui sejauh mana struktur Zr-BDC (UiO-66) dapat bertahan dengan adanya substitusi ligan fungsional sekaligus penambahan logam lain ke dalam kerangkanya. Sintesis Al-Zr-BDC-NH₂ dilakukan sesuai tahapan pada sintesis Zr-BDC-NH₂. Namun terdapat beberapa perbedaan seperti penggunaan pelarut DMF yg lebih banyak yaitu 60 mL, perlu penambahan Al sesuai variasi persentase sebelum proses pengadukan, dan kondisi reaksi solvothermal yang dilakukan pada 100 °C selama 48 jam. Penggunaan pelarut yang lebih banyak dan kondisi reaksi yang lebih lama dikarenakan Al₂O₃ sebagai sumber Al sukar larut dalam DMF.

Setelah reaksi solvothermal dalam oven, diperoleh endapan berwarna kuning muda. Semua endapan tersebut didiamkan hingga suhu ruang lalu didekantasi untuk memisahkan filtrat. Endapan kemudian direndam dalam DMF selama 24 jam untuk melarutkan sisa reaktan yang tidak bereaksi. Selanjutnya endapan direndam dua kali dalam kloroform masing-masing selama 24 jam untuk melarutkan pengotor, yaitu sisa DMF dan BDC yang masih terjebak dalam pori-pori kerangka Zr-BDC-NH₂ maupun Al-Zr-BDC-NH₂. Endapan tersebut lalu dikeringkan dalam kondisi vakum yang bertujuan untuk membebaskan sisa pelarut yang masih terperangkap dalam pori-pori sehingga dapat meningkatkan porositas material hasil sintesis. Setelah pengeringan dalam kondisi vakum, endapan dikeringkan kembali dalam oven untuk menghilangkan pelarut yang masih tersisa bersama endapan. Hasil sintesis yang diperoleh adalah padatan berwarna kuning muda seperti yang terlihat pada Gambar 4.1. Penambahan Al memberikan pengaruh pada tampilan fisik dengan adanya warna keputihan pada padatan hasil sintesis.



Gambar 4.1. Material hasil sintesis

Masing- masing material hasil sintesis kemudian dinotasikan sesuai jumlah Al yang ditambahkan saat sintesis lalu ditimbang untuk mengetahui perbandingan massanya. Hasil penimbangan ditunjukkan pada Tabel 4.1

Tabel 4.1 Perbandingan massa material hasil sintesis

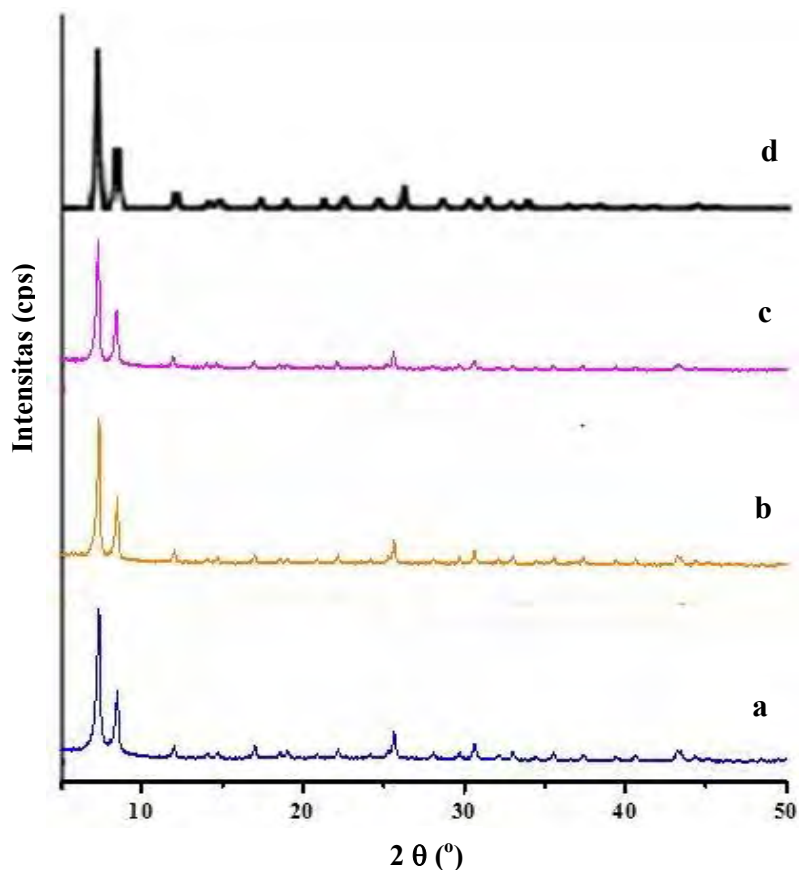
Material hasil sintesis	Penambahan Al (gr)	Notasi	Massa (gr)
Zr-BDC-NH ₂	-	Zr-BDC-NH ₂	0,51
Al-Zr-BDC-NH ₂ (1)	0,3	Zr/Al 0,5	0,78
Al-Zr-BDC-NH ₂ (2)	0,5	Zr/Al 0,3	0,97

4.2 Karakterisasi Material Hasil Sintesis

Ketiga material hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan difraktometer Sinar-X (XRD), spektrofotometer FT-IR, dan *Scanning Elektron Microscope* (SEM).

4.2.1 Difraktometer Sinar-X (XRD)

Karakterisasi menggunakan XRD bertujuan untuk mengetahui puncak-puncak karakteristik yang mengindikasikan pembentukan kristal ketiga material hasil sintesis. Gambar 4.2 menunjukkan difraktogram material hasil sintesis dibandingkan dengan difraktogram Zr-BDC yang dilaporkan oleh Cavka dkk (2008).



Gambar 4.2 Difraktogram (a) Zr-BDC-NH₂ ; (b) Zr/Al 0,5 ; (c) Zr/Al 0,3 ; dan (d) Zr-BDC referensi

Seperti terlihat pada Gambar 4.2, puncak-puncak khas ketiga padatan hasil sintesis maupun Zr-BDC referensi muncul pada sudut $2\theta = 7,4$ dan $8,5$. Hal tersebut sesuai dengan penelitian Abid dkk. (2012) dan Cavka dkk. (2008) dimana intensitas puncak tertinggi muncul pada $2\theta = 7,4$. Ini menunjukkan bahwa penambahan Alumina dalam sintesis tidak mengubah struktur kerangka. Namun intensitas puncak karakteristik menurun seiring dengan banyaknya Alumina yang ditambahkan yang mengindikasikan bahwa penambahan kation Al^{3+} dapat mengurangi kristalinitas.

Derajat kristalinitas dapat dihitung menggunakan aplikasi pemrograman Origin dengan menghitung luas puncak di bawah kurva. Luas terbesar yang diperoleh digunakan sebagai acuan dalam penentuan derajat kristalinitas masing-masing padatan hasil sintesis.

Tabel 4.2 Derajat kristalinitas material hasil sintesis

Material	Sudut 2θ (°)		Σ Luas di bawah kurva	Derajat kristalinitas (%)
	Puncak 1	Puncak 2		
Zr-BDC-NH ₂	7,35	8,50	3321	100
Zr/Al 0,5	7,36	8,50	2418	72,8
Zr/Al 0,3	7,29	8,45	2376	71,5

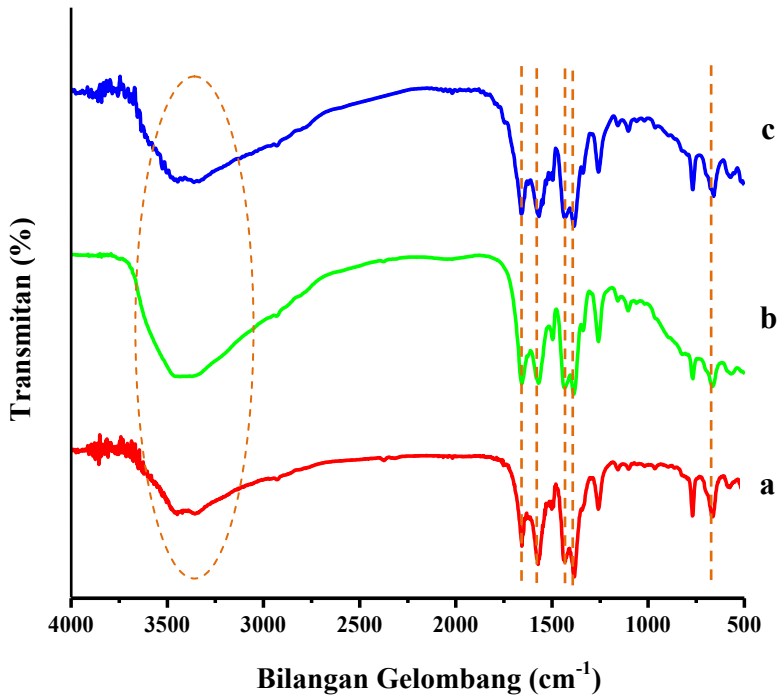
Kristalinitas merupakan keteraturan struktur kristal Berdasarkan Tabel 4.2, derajat kristalinitas padatan hasil sintesis menurun seiring dengan banyaknya Alumina yang ditambahkan saat sintesis. Sementara itu, substitusi ligan fungsional NH₂ masih memberikan derajat kristalinitas yang tinggi terhadap Zr-BDC (UiO-66), seperti yang ditunjukkan oleh material Zr-BDC-NH₂.

Maka dari itu, dapat disimpulkan bahwa substitusi ligan dan penambahan kation Al^{3+} tidak merusak struktur kerangka. Namun, penambahan kation Al^{3+} mempengaruhi keteraturan stuktur kristal Zr-BDC (UiO-66).

4.2.2 Spektrofotometer FTIR

Karakterisasi menggunakan instrumen FT-IR bertujuan untuk mengetahui jenis gugus fungsi yang terdapat dalam material hasil sintesis. Pada penelitian ini dilakukan untuk mengetahui munculnya pita serapan ikatan Zr-O sebagai penyusun kerangka Zr-BDC (UiO-66) dan gugus fungsi amino ($-\text{NH}_2$) pada ligan. Cavka dkk. (2008) melaporkan bahwa ikatan Zr-O muncul pada bilangan gelombang yang berdekatan dengan vibrasi bending dari C-H maupun O-H yaitu pada daerah 746, 726, 702, 683, 614, 556 dan 475 cm^{-1} . Sementara itu, Kandiah dkk. (2010) melaporkan bahwa ciri spektroskopik yang menandakan adanya grup amino aromatik yaitu munculnya puncak pada 3507 cm^{-1} dan 3384 cm^{-1} yang masing-masing menunjukkan peregangan N-H asimetris dan peregangan N-H simetris. Ciri lain yaitu munculnya puncak pada 1626 cm^{-1} dan 1356 cm^{-1} yang masing-masing menunjukkan vibrasi medium N-H dan peregangan kuat C-N amina aromatik.

Pengukuran FTIR semua padatan hasil sintesis dilakukan pada rentang bilangan gelombang $500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Pita serapan seluruh material hasil sintesis muncul pada kisaran bilangan gelombang 1400 cm^{-1} yang menunjukkan ikatan C-O *stretching* dari gugus C-OH karboksilat. Selain itu, juga muncul pita serapan khas dari C=O karboksilat pada kisaran 1650 cm^{-1} . Terjadinya pergeseran pita serapan pada ikatan C=O murni mengindikasikan adanya koordinasi dengan logam pusat melalui O⁻ membentuk struktur *framework* selama proses deprotonasi (Abid dkk., 2012). Seluruh padatan hasil sintesis menunjukkan pita serapan pada kisaran 1500 cm^{-1} milik ikatan C=C aromatik dari senyawa benzena yang tergabung dalam *framework*. Spektra FTIR semua material hasil sintesis dapat ditunjukkan pada Gambar 4.3



Gambar 4.3 Spektra FTIR (a) Zr-BDC-NH₂ ; (b) Zr/Al 0,5 ; dan (c) Zr/Al 0,3

Pada bilangan gelombang 400-800 cm⁻¹ terdapat beberapa pita serapan khas Zr-BDC milik vibrasi bending dari C-H aromatik maupun O-H karboksilat. Sesuai Gambar 4.3, puncak karakteristik dari seluruh material hasil sintesis muncul pada enam daerah utama. Keenam daerah utama tersebut ditunjukkan padai Tabel 4.3

Tabel 4.3 Bilangan gelombang material hasil sintesis pada enam daerah utama

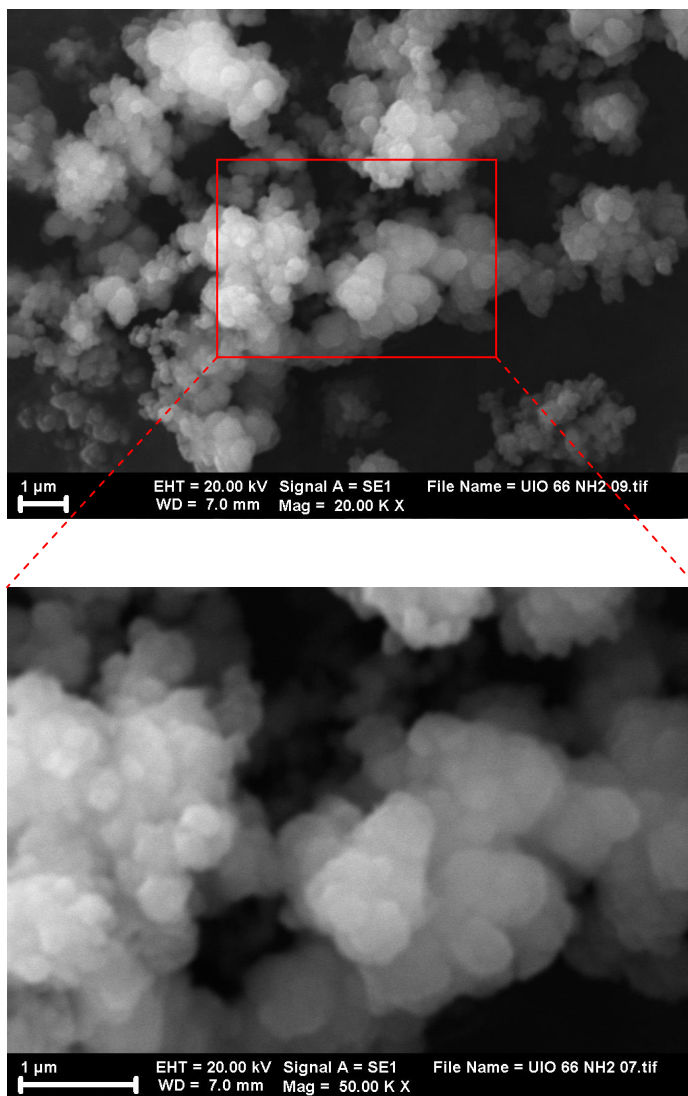
Material	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)	Jenis Ikatan
Zr-BDC-NH ₂	671,18	Zr-O
	1384,79	C-N amina aromatik
	1433,01	C-O dari C-OH karboksilat
	1571,88	C=C aromatic
	1656,74	C=O <i>stretching</i>
	3355,91 dan 3448,49	NH <i>stretching</i>
Zr/Al 0,5	663,47	Zr-O
	1388,65	C-N amina aromatik
	1434,94	C-O dari C-OH karboksilat
	1569,95	C=C aromatic
	1658,67	C=O <i>stretching</i>
	3371,34 dan 3433,06	NH <i>stretching</i>
Zr/Al 0,3	659,61	Zr-O
	1384,79	C-N amina aromatik
	1434,94	C-O dari C-OH karboksilat
	1568,02	C=C aromatic
	1658,67	C=O <i>stretching</i>
	3361,69 dan 3444,63	NH <i>stretching</i>

Berdasarkan hasil analisis menggunakan FT-IR diketahui bahwa seluruh material hasil sintesis memiliki pita serapan karakteristik yang sesuai dengan pita serapan material Zr-BDC (UiO-66) yang disintesis oleh Abid dkk. (2012). Penambahan kation Al^{3+} saat sintesis mengakibatkan sedikit pergeseran bilangan gelombang dari ikatan Zr-O. Namun hal tersebut tidak mempengaruhi munculnya pita serapan dari gugus-gugus fungsi seluruh padatan hasil sintesis.

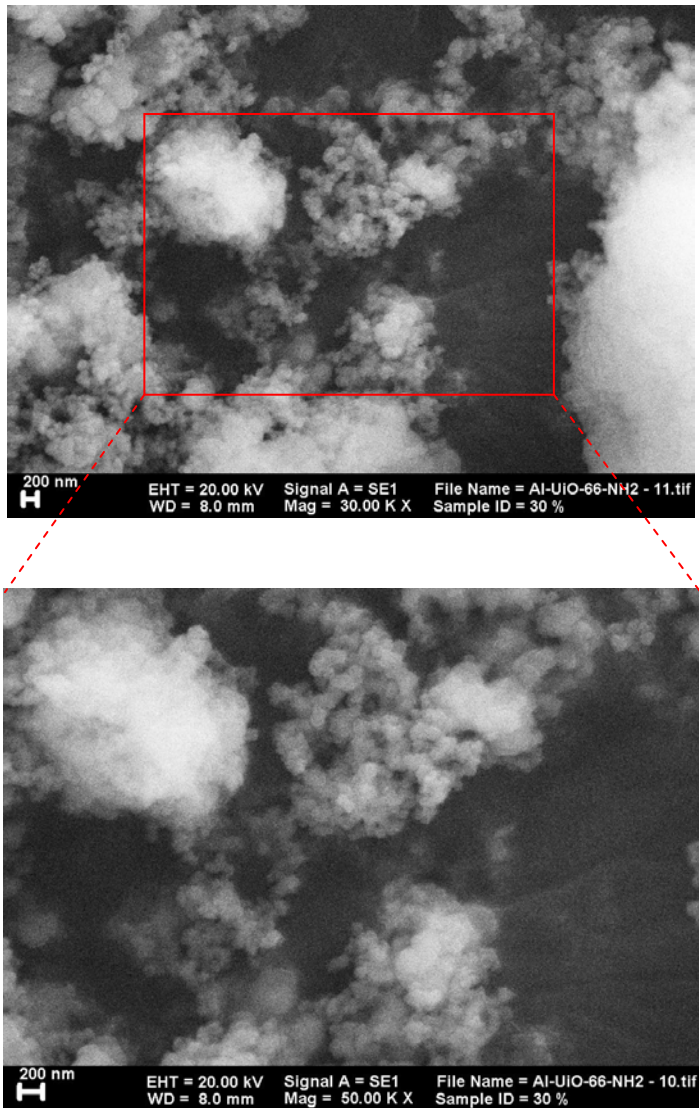
4.2.3 SEM

Morfologi dan bentuk kristal seluruh padatan hasil sintesis dapat diamati melalui analisis menggunakan SEM. Foto SEM menunjukkan morfologi semua padatan hasil sintesis memiliki bentuk yang sama yaitu kristal irregular bergerombol seperti yang terlihat pada Gambar 4.4 - 4.6. Hasil foto SEM dapat memperkuat perbedaan tingkat kristalinitas yang didapatkan dari XRD.

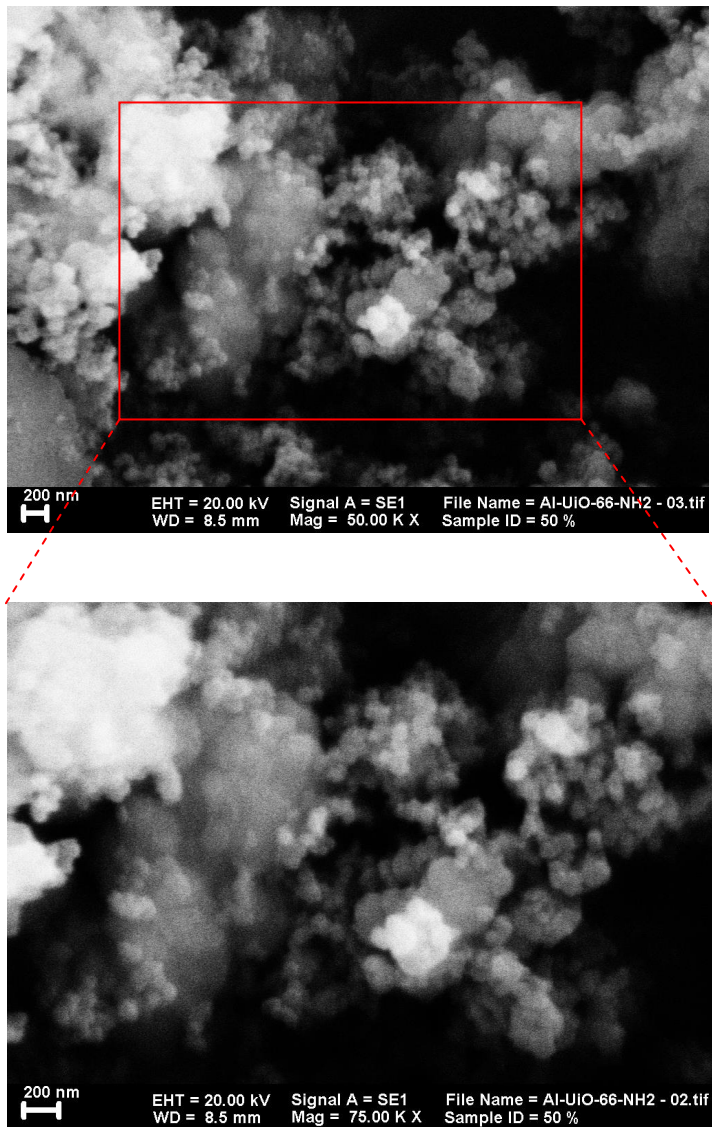
Sesuai Gambar 4.4-4.6 Material Zr-BDC memiliki ukuran lebih besar dari material Zr/Al 0,5 dan 0,3.. Ini menunjukkan bahwa ukuran kristal material semakin kecil seiring penambahan kation Al^{3+} saat sintesis. Hal ini juga sesuai dengan hasil karakterisasi menggunakan XRD (sub bab 4.2.1) dimana intensitas puncak dari material hasil sintesis menurun seiring banyaknya Al^{3+} yang ditambahkan. Struktur paling kristalin dimiliki material Zr-BDC- NH_2 . Hal tersebut mengindikasikan bahwa penambahan kation Al^{3+} mengganggu pertumbuhan kristal Zr-BDC sehingga dihasilkan pengurangan ukuran kristal.



Gambar 4.4 Mikrograf Material Zr-BDC-NH₂

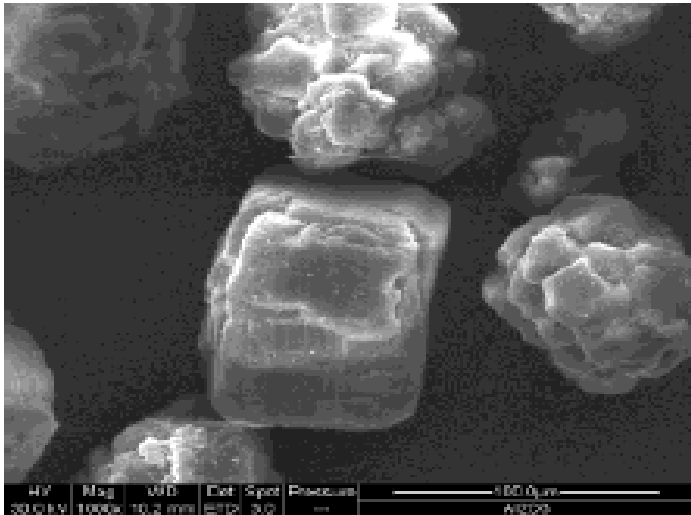


Gambar 4.5 Mikrograf Material Zr/Al 0,5



Gambar 4.6 Mikrograf Material Zr/Al 0,3

Pada Gambar 4.5 dan 4.6 terlihat bahwa Alumina (Al_2O_3) yang ditambahkan saat sintesis mengalami kerusakan morfologi kristal bila dibandingkan dengan morfologi asli Alumina seperti yang dilaporkan Ediati dkk. (2013) pada Gambar 4.7.

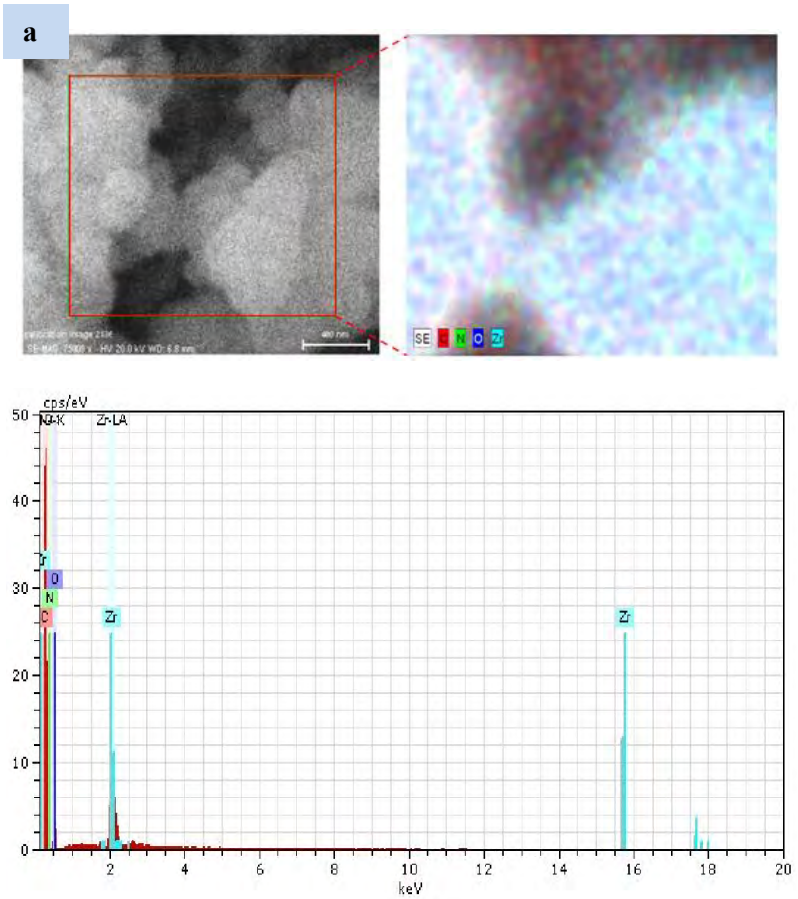


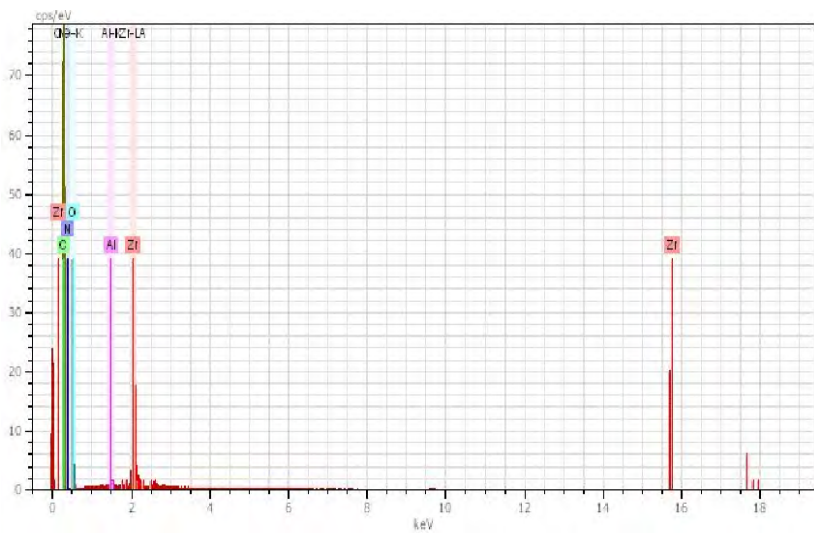
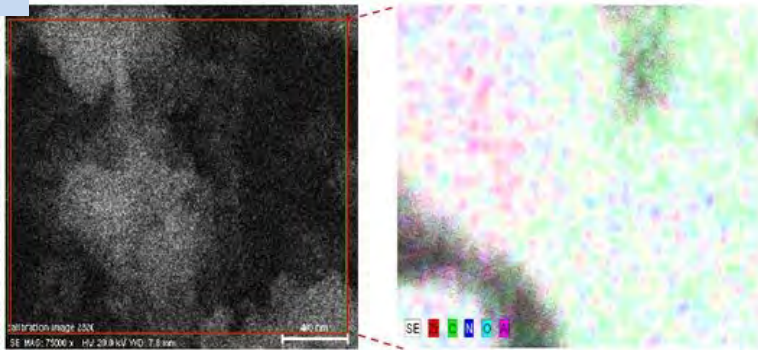
Gambar 4.7 Mikrograf Prekursor Al_2O_3 (Ediati dkk., 2013)

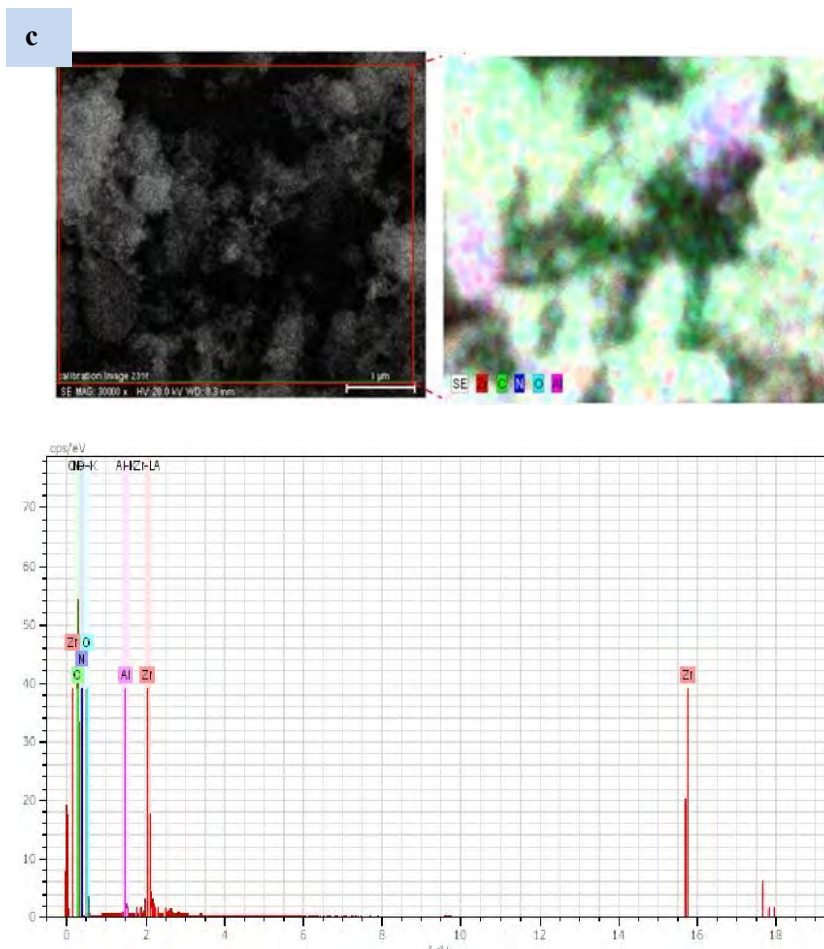
4.2.4 *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X Ray (SEM-EDX)*

Analisis menggunakan SEM-EDX bertujuan untuk mengetahui sebaran unsur-unsur yang terdapat dalam material hasil sintesis. Tiap unsur akan menunjukkan puncak karakteristik yang merupakan uji kualitatif terhadap *spot* tertentu dari sampel yang dikarakterisasi, namun tidak untuk keseluruhan sampel. Oleh sebab itu, analisis EDX tidak dapat digunakan sebagai uji kuantitatif kandungan-kandungan yang terdapat dalam sampel.

Hasil SEM-EDX semua material hasil sintesis dapat dilihat pada Gambar 4.8



b



Gambar 4.8 Spektra EDX (a) Zr-BDC-NH₂ ; (b) Zr/Al 0,5 ; (c) Zr/Al 0,3

Sesuai Gambar 4.8, spektrum data EDX menunjukkan puncak-puncak dengan intensitas tinggi dari unsur Zr, C, O, N. Material Zr/Al 0,5 dan 0,3 juga menunjukkan puncak dari unsur Al. Persentase dari unsur-unsur tersebut ditunjukkan pada Tabel 4.4.

Tabel 4.4 Persentase unsur-unsur dari data EDX

Material	Unsur Zr (%berat)	Unsur C (%berat)	Unsur O (%berat)	Unsur N (%berat)	Unsur Al (%berat)
Zr-BDC-NH ₂	18,10	44,68	32,91	4,30	-
Zr/Al 0,5	7,39	58,58	30,23	3,36	0,43
Zr/Al 0,3	9,93	51,13	32,80	5,20	0,93

Hadirnya spektrum Al dalam material hasil sintesis mengindikasikan penambahan alumina telah berhasil dan menempati posisi tertentu pada kerangka. Dalam hal ini, alumina membentuk bongkahan-bongkahan besar dan menempel pada kerangka MOF.

4.3 Aktivitas Katalitik Material Hasil Sintesis pada Reaksi Esterifikasi *Palm Fatty Acid Distillate* (PFAD)

Aktivitas katalitik semua padatan hasil sintesis diuji terhadap konversi FFA pada reaksi esterifikasi PFAD. Hasil dari reaksi esterifikasi diperoleh dua fasa seperti yang terlihat pada Gambar 4.9, dimana fasa atas adalah metil ester sementara fasa bawah adalah katalis dan air.



Gambar 4.9 Hasil reaksi esterifikasi

Aktivitas katalitik masing-masing material dapat diketahui dari besarnya konversi FFA. Kadar FFA ditentukan melalui titrasi asam basa antara fasa atas dengan larutan NaOH 0,1 N yang telah distandarisasi dengan asam oksalat. Sebelum dilakukan titrasi, fasa atas ditimbang terlebih dahulu lalu dilarutkan dalam isopropil alkohol disertai pemanasan. Setelah didinginkan hingga suhu ruang, larutan ditetesi dengan indikator PP. Volum NaOH dihitung hingga larutan yang berwarna kekuningan berubah menjadi merah muda seperti yang terlihat pada Gambar 4.10.



Gambar 4.10 Titik akhir titrasi antara fasa atas dengan NaOH

Kadar FFA dan konversi FFA masing-masing dihitung dengan persamaan 4.1 dan 4.2

$$\% \text{ FFA} = \frac{N \text{ NaOH} \times V \text{ NaOH} \times 25,6}{\text{massa sampel}} \quad (4.1)$$

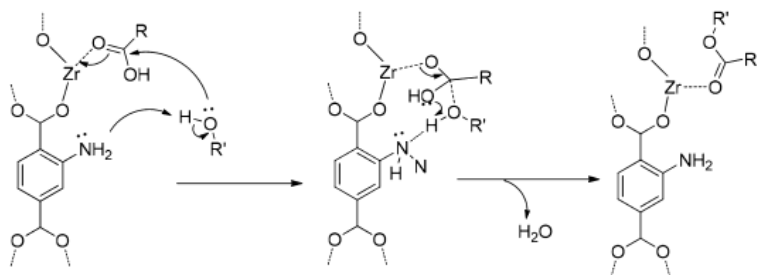
$$\text{Konversi FFA} = \frac{\text{Kadar FFA awal} - \text{Kadar FFA akhir}}{\text{Kadar FFA awal}} 100\% \quad (4.2)$$

Berdasarkan hasil titrasi dan perhitungan, diperoleh kadar FFA PFAD (sebelum reaksi esterifikasi) sebesar 89,09 %. Penurunan kadar FFA oleh masing-masing material hasil sintesis dinyatakan pada tabel 4.5

Tabel 4.5 Konversi FFA oleh masing-masing material hasil sintesis

Katalis	Volume NaOH (ml)	FFA Akhir (%)	Konversi FFA (%)
Tanpa katalis	14,45	36,99	58,48
Zr-BDC-NH ₂	13,9	35,58	60,06
Zr/Al 0,5	10,05	25,73	71,12
Zr/Al 0,3	6,5	16,64	81,32

Material Zr-BDC-NH₂ memiliki dua sisi aktif, yaitu sisi asam dan basa lewis. Pusat Zr berperan sebagai sisi asam lewis, sedangkan gugus amino berperan sebagai sisi basa lewis. Oleh karena itu aktivitas katalitik dari Zr-BDC-NH₂ pada reaksi esterifikasi cukup tinggi. Sementara itu, penambahan kation logam Al³⁺ dapat meningkatkan keasaman katalis sehingga dapat meningkatkan pula aktivitas katalitik. Hal ini sesuai dengan penelitian Sun dkk. (2005) yang melaporkan bahwa penambahan Al pada zirkonia tersulfasi dapat meningkatkan luas permukaan dan aktivitas katalitik. Reddy dkk. (2009) juga melaporkan bahwa penambahan oksida logam lain pada zirkonia tersulfasi dapat meningkatkan aktivitas katalitiknya. Mekanisme reaksi esterifikasi dengan katalis Zr-BDC-NH₂ diilustrasikan pada Skema 4.1



Skema 4.1 Mekanisme esterifikasi dengan katalis Zr-BDC-NH₂ (Cirujano dkk. 2014)

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Material Zr-BDC-NH₂ dan kedua variasi Al-Zr-BDC-NH₂ telah disintesis untuk mengetahui pengaruh penambahan alumina terhadap struktur Zr-BDC-NH₂ yang terbentuk. Hasil karakterisasi dengan XRD, FTIR, dan SEM menunjukkan bahwa penambahan alumina berpengaruh terhadap keteraturan struktur dan ukuran kristal Zr-BDC-NH₂. Namun, penambahan alumina meningkatkan keasaman sehingga dapat meningkatkan aktivitas katalitik material. Hal ini terbukti dari aktivitas katalitik material yang semakin besar seiring dengan penambahan alumina, dimana material Zr-BDC-NH₂ ; Al-Zr-BDC-NH₂ 0,5 ; dan Al-Zr-BDC-NH₂ 0,3 secara berurutan memiliki konversi FFA sebesar 60,09 % ; 71,29 % ; dan 81,34 % .

5.2 Saran

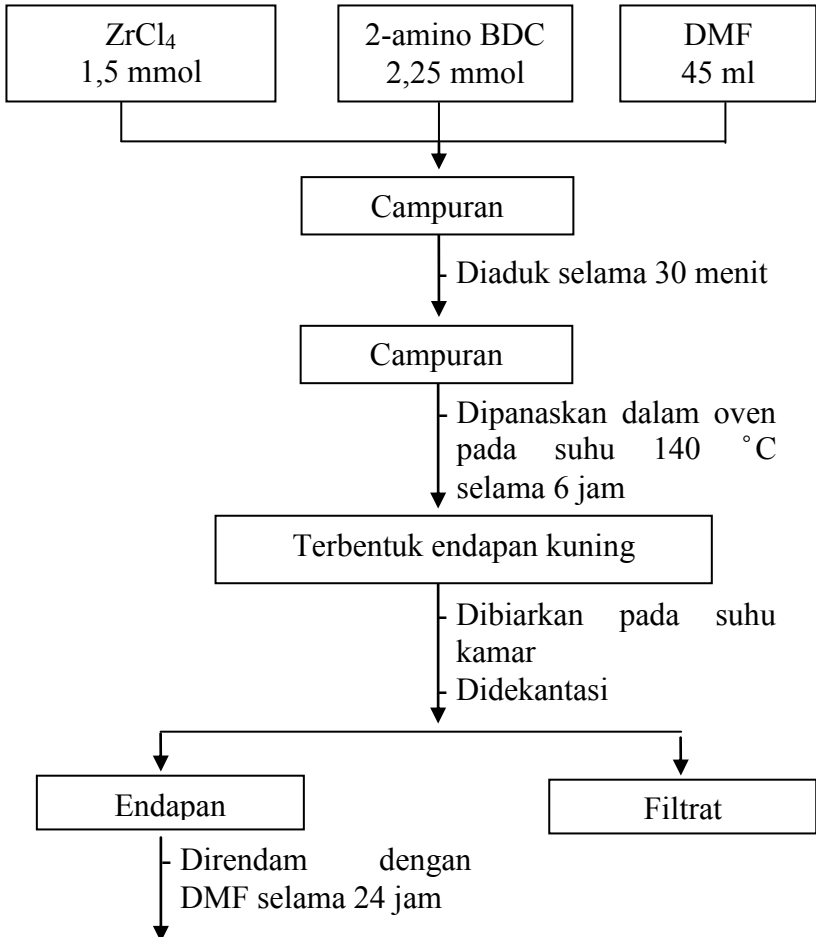
Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut dengan melakukan variasi terhadap ligan fungsional, sedangkan jumlah kation Al³⁺ yang ditambahkan dibuat tetap. Hasil dari penelitian dengan variasi ligan fungsional dapat dibandingkan dengan hasil penelitian yang telah dilakukan.

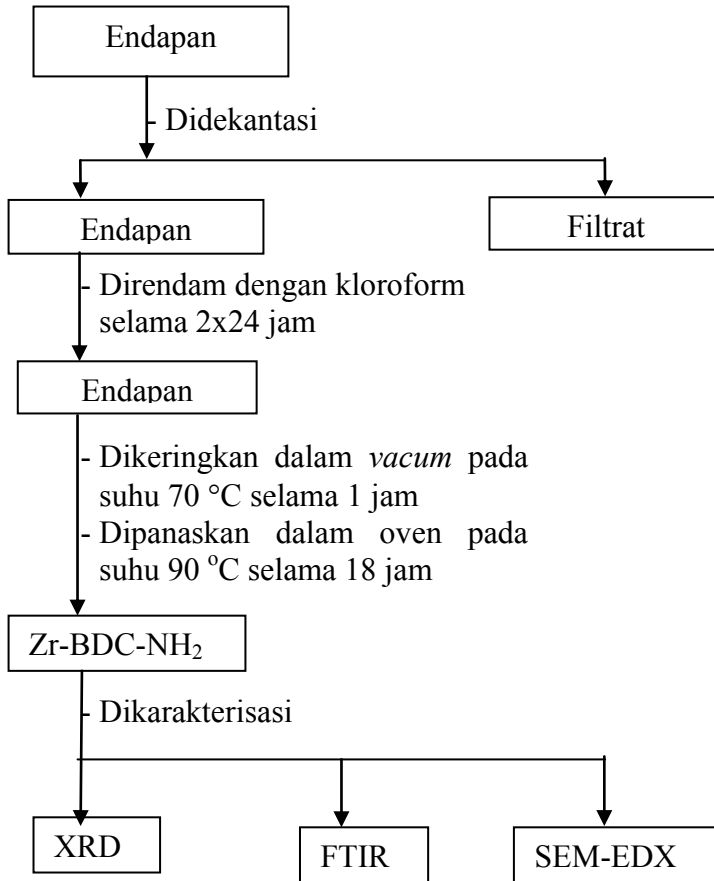
“Halaman ini sengaja dikosongkan”

LAMPIRAN

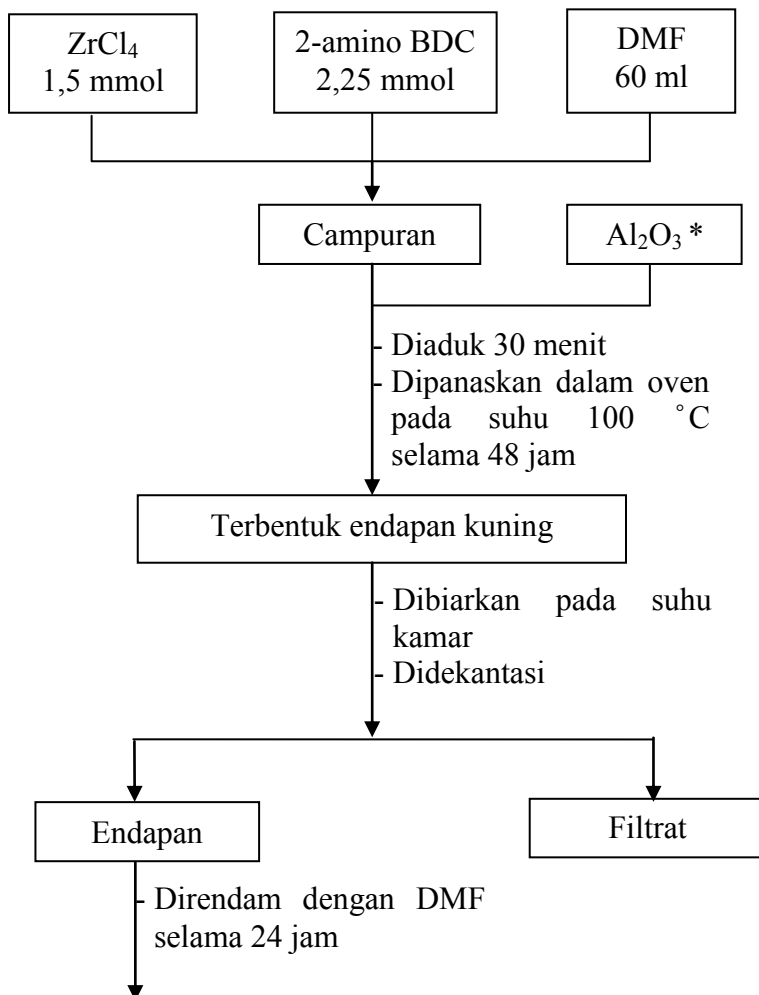
LAMPIRAN A : SKEMA KERJA

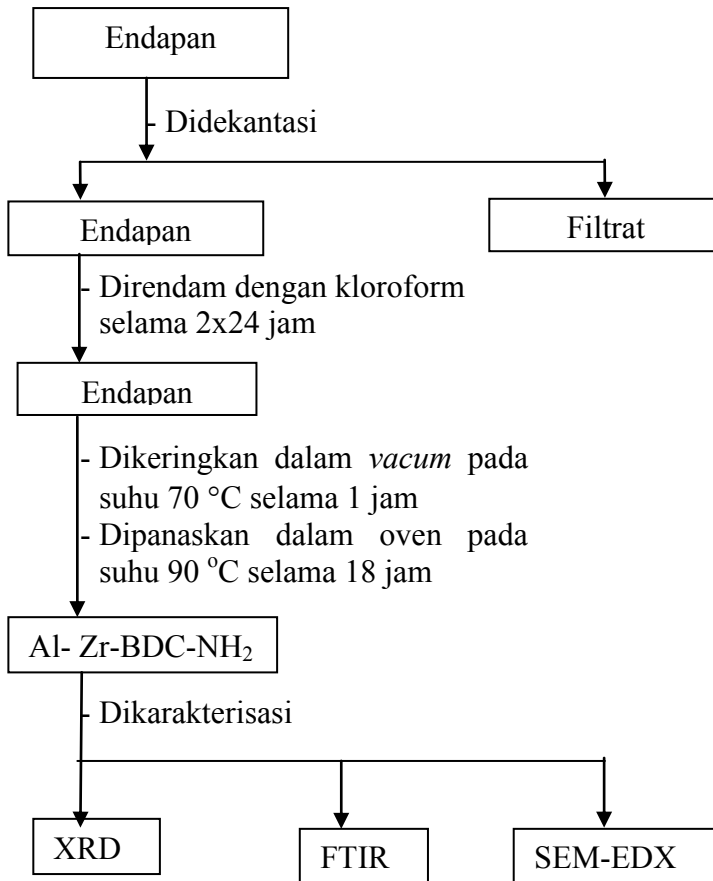
A.1 Skema Kerja Sintesis Zr-BDC-NH₂





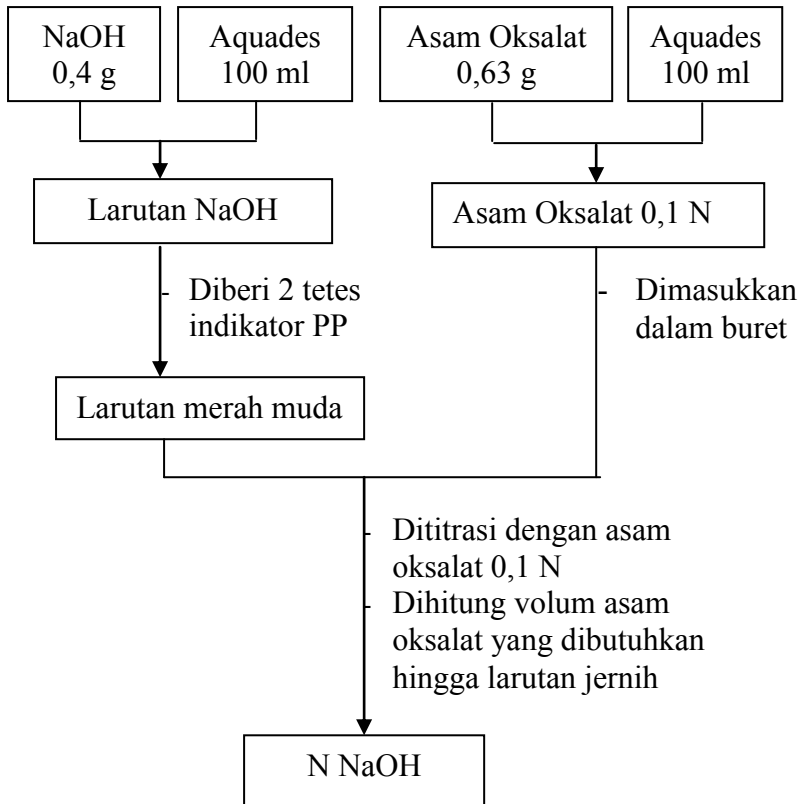
A.2 Skema Kerja Sintesis Al-Zr-BDC-NH₂

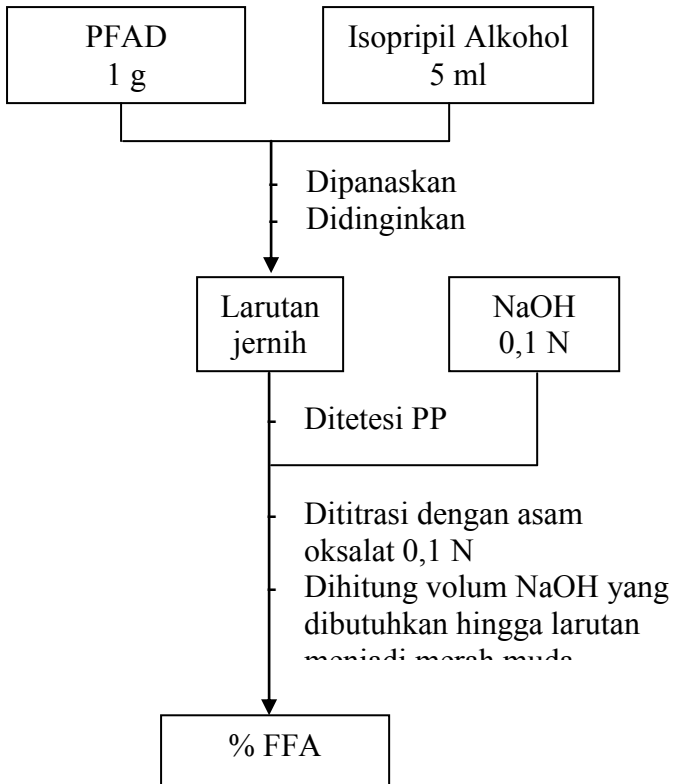




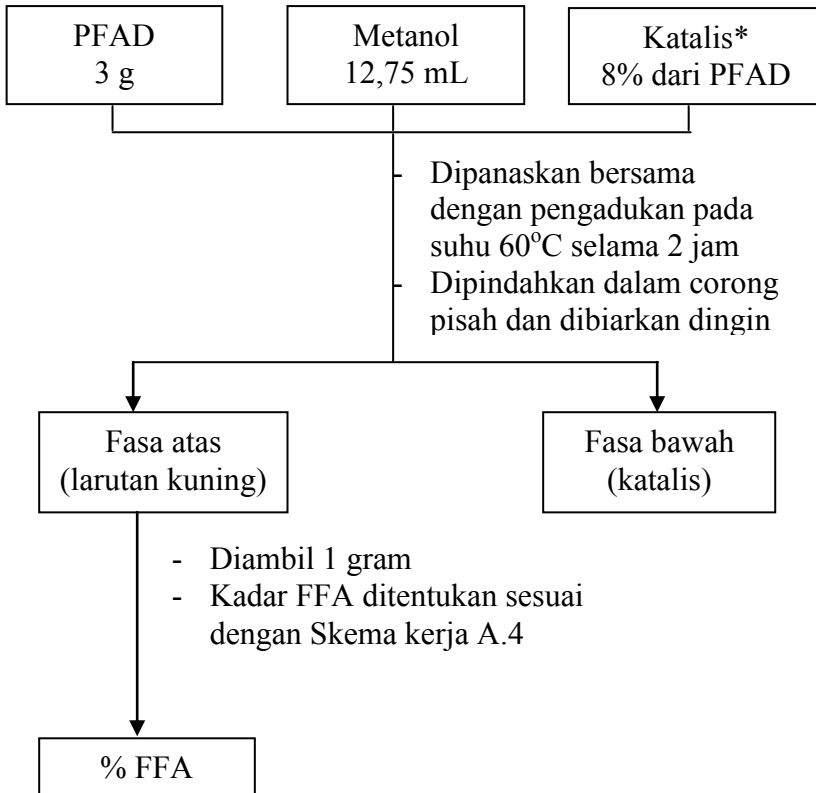
(*) : Variasi penambahan Al₂O₃ yaitu sebanyak 0,3 g dan 0,5 g

A.3 Standarisasi NaOH



A.4 Penentuan kadar FFA awal (PFAD)

A.4 Reaksi Esterifikasi



Katalis* : Zr-BDC-NH₂ ; Zr/Al 0,5 ; Zr/Al 0,3 ; dan tanpa katalis

LAMPIRAN B : PERHITUNGAN

B.1 Standarisasi NaOH

V H₂C₂O₄ yang dibutuhkan untuk titrasi :

1. 5,2 ml

2. 4,9 ml

V H₂C₂O₄ rata-rata = 5,05 ml

$$\begin{aligned}\text{Galat} &= \frac{|5 - 5,05|}{5} \times 100 \% \\ &= 1 \%\end{aligned}$$

Maka diperoleh,

$$V \text{ NaOH} \times N \text{ NaOH} = V \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times N \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

$$5 \text{ ml} \times N \text{ NaOH} = 5,05 \text{ ml} \times 0,1 \text{ N}$$

$$N \text{ NaOH} = 0,1 \text{ N}$$

B.2 Penentuan Kadar FFA awal (PFAD)

$$\begin{aligned}\% \text{ FFA awal} &= \frac{N \text{ NaOH} \times V \text{ NaOH} \times 25,6}{m \text{ sampel}} \\ &= \frac{0,1 \text{ N} \times 34,83 \text{ ml} \times 25,6}{1 \text{ g}} \\ &= 89,09\end{aligned}$$

B.3 Penentuan Kadar FFA akhir (hasil esterifikasi)

a. Tanpa Katalis

$$\frac{\quad}{\quad} \text{ ml}$$

$$= 36,99$$

b. Katalis Zr-BDC-NH₂

$$\frac{\quad}{\quad}$$

$$= 35,58$$

c. Katalis Zr/Al 0,5

$$\frac{\quad}{\quad} ,05$$

$$= 25,73$$

d. Katalis Zr/Al 0,3

$$\frac{\quad}{\quad}$$

$$= 16,64$$

Kadar FFA setelah esterifikasi dirangkum pada Tabel B.1

Tabel B.1 Kadar FFA akhir (hasil esterifikasi)

No	Katalis	V NaOH (ml)	Rata-rata V NaOH (ml)	FFA Akhir (%)
1	Tanpa Katalis	14,5	14,45	36,99
		14,4		
2	Zr-BDC-NH ₂	13,8	13,9	35,58
		14		
3	Zr/Al 0,5	10	10,05	25,73
		10,1		
4	Zr/Al 0,3	6,6	6,5	16,64
		6,4		

B.4 Konversi Kadar FFA

$$\frac{\text{Kadar FFA awal} - \text{Kadar FFA Akhir}}{\text{Kadar FFA Awal}} \times 100\%$$

Berdasarkan perhitungan di atas, maka konversi FFA oleh masing-masing katalis dapat diperoleh seperti pada Tabel B.2

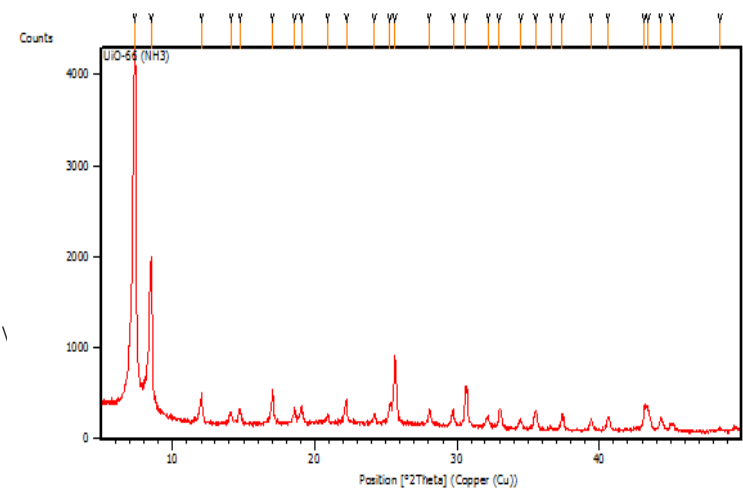
Tabel B.2 Konversi Kadar FFA masing-masing katalis

No	Katalis	FFA Awal (%)	FFA Akhir (%)	Konversi FFA (%)
1	Tanpa Katalis	89,09	36,99	58,48
2	Zr-BDC-NH ₂		35,58	60,06
3	Zr/Al 0,5		25,73	71,12
4	Zr/Al 0,3		16,64	81,32

LAMPIRAN C : DATA KARAKTERISASI

C.1 Karakterisasi XRD

a. Difraktogram Zr-BDC-NH₂



Measurement Conditions: (Bookmark 1)

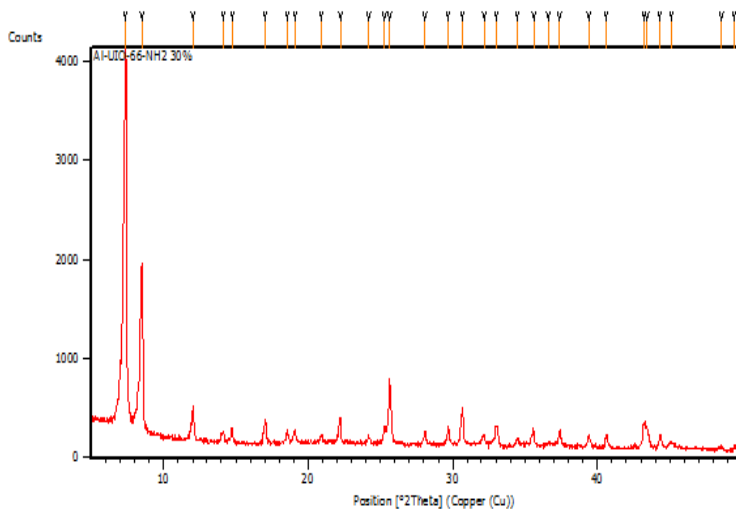
Dataset Name	UiO-66 (NH2)
File name	E:\DATA
PENGUJIAN\Pengujian thn 2014\Juni\Yulia\UiO-66 (NH3)\UiO-66 (NH3).rd	
Comment	Configuration=Reflection-
Transmission Sp	Goniometer=PW3050/60
(Theta/Theta); Mini	
Measurement Date / Time	6/6/2014 11:05:00 AM

Raw Data Origin	PHILIPS-binary (scan) (.RD)
Scan Axis	Gonio
Start Position [$^{\circ}$ Th.]	5.0084
End Position [$^{\circ}$ Th.]	49.9904
Step Size [$^{\circ}$ Th.]	0.0170
Scan Step Time [s]	10.1500
Scan Type	Continuous
Offset [$^{\circ}$ Th.]	0.0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [$^{\circ}$]	0.2500
Specimen Length [mm]	10.00
Receiving Slit Size [mm]	12.7500
Measurement Temperature [$^{\circ}$ C]	-273.15
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [\AA]	1.54060
K-Alpha2 [\AA]	1.54443
K-Beta [\AA]	1.39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0.50000
Generator Settings	30 mA, 40 kV
Diffractionmeter Type	XPert MPD
Diffractionmeter Number	1
Goniometer Radius [mm]	200.00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	91.00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	No

Peak List: (Bookmark 3)

Pos. [°2 θ]	Height [cts]	FWHM Left [°2 θ]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
7.3806	3780.34	0.1673	11.97788	100.00
8.5229	1577.21	0.1673	10.37488	41.72
12.0308	321.01	0.1004	7.35659	8.49
14.1257	129.11	0.1171	6.26993	3.42
14.7652	163.25	0.2007	5.99978	4.32
17.0365	360.08	0.0836	5.20466	9.53
18.6095	189.20	0.1004	4.76812	5.00
19.0585	205.24	0.1171	4.65679	5.43
20.9086	127.53	0.1004	4.24873	3.37
22.2117	248.57	0.1338	4.00234	6.58
24.1710	138.38	0.1338	3.68215	3.66
25.2914	237.72	0.1004	3.52153	6.29
25.6797	772.67	0.1506	3.46914	20.44
28.0486	172.20	0.1338	3.18131	4.56
29.7304	221.10	0.0836	3.00507	5.85
30.6339	458.11	0.0669	2.91846	12.12
32.2162	134.93	0.1004	2.77865	3.57
32.9887	211.19	0.1171	2.71532	5.59
34.5128	85.31	0.1338	2.59883	2.26
35.5194	210.08	0.2007	2.52745	5.56
36.6212	31.34	0.2007	2.45390	0.83
37.3836	156.66	0.1673	2.40559	4.14
39.4279	115.04	0.2007	2.28545	3.04
40.6063	147.47	0.1004	2.22180	3.90
43.1741	278.10	0.1004	2.09543	7.36
43.4249	257.95	0.1338	2.08390	6.82
44.3093	144.86	0.1673	2.04434	3.83

b. Difraktogram Al-Zr-BDC-NH₂ (Zr/Al 0,5)



Measurement Conditions: (Bookmark 1)

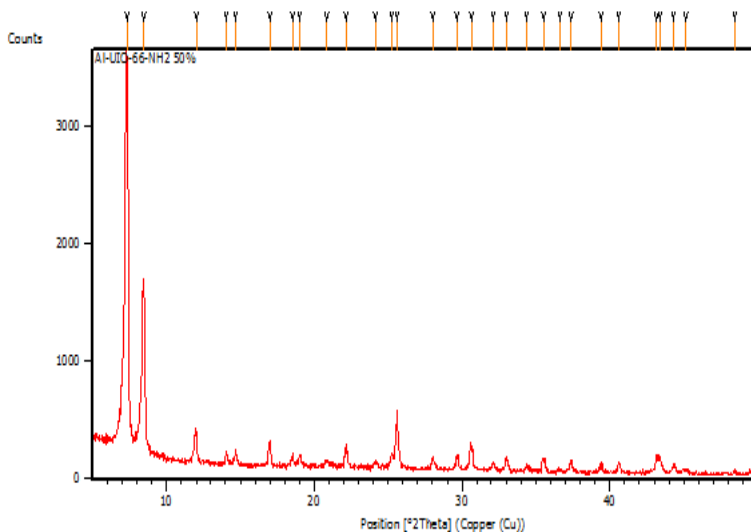
Dataset Name	Al-UIO-66-NH2 30%
File name	E:\DATA
PENGUJIAN\Pengujian thn 2014\NOVEMBER\Yulia\Al-UIO-66-NH2 30%\Al-UIO-66-NH2 30%.rd	
Comment	Configuration=Reflection-
Transmission Sp	
	Goniometer=PW3050/60
(Theta/Theta); Mini	
Measurement Date / Time	11/18/2014 9:09:00 AM

Raw Data Origin	PHILIPS-binary (scan) (.RD)
Scan Axis	Gonio
Start Position [$^{\circ}2\theta$.]	5.0084
End Position [$^{\circ}2\theta$.]	49.9904
Step Size [$^{\circ}2\theta$.]	0.0170
Scan Step Time [s]	10.1500
Scan Type	Continuous
Offset [$^{\circ}2\theta$.]	0.0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [$^{\circ}$]	0.2500
Specimen Length [mm]	10.00
Receiving Slit Size [mm]	12.7500
Measurement Temperature [$^{\circ}\text{C}$]	-273.15
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [\AA]	1.54060
K-Alpha2 [\AA]	1.54443
K-Beta [\AA]	1.39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0.50000
Generator Settings	30 mA, 40 kV
Diffraction Type	XPert MPD
Diffraction Number	1
Goniometer Radius [mm]	200.00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	91.00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	No

Peak List: (Bookmark 3)

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
7.3758	3760.59	0.1004	11.98575	100.00
8.5126	1681.03	0.1171	10.38741	44.70
12.0266	328.06	0.1506	7.35910	8.72
14.1402	114.96	0.1171	6.26353	3.06
14.7518	149.92	0.1338	6.00519	3.99
17.0166	221.53	0.1506	5.21071	5.89
18.5498	123.55	0.1338	4.78334	3.29
19.0987	137.06	0.0669	4.64709	3.64
20.8984	91.23	0.1673	4.25077	2.43
22.1963	268.29	0.0836	4.00506	7.13
24.1926	96.16	0.1338	3.67891	2.56
25.2905	192.20	0.1004	3.52164	5.11
25.6692	654.70	0.1506	3.47055	17.41
28.1149	139.63	0.1338	3.17396	3.71
29.6956	162.78	0.0836	3.00851	4.33
30.6741	357.79	0.0836	2.91473	9.51
32.1677	113.08	0.2007	2.78273	3.01
32.9960	201.44	0.1004	2.71474	5.36
34.4559	80.79	0.2007	2.60298	2.15
35.5824	171.44	0.1673	2.52312	4.56
36.6070	55.29	0.2007	2.45482	1.47
37.3972	173.45	0.1673	2.40474	4.61
39.4001	120.96	0.1673	2.28699	3.22
40.6113	141.61	0.1004	2.22154	3.77
43.2002	259.65	0.0836	2.09422	6.90
43.4286	209.92	0.1673	2.08373	5.58
44.2968	116.22	0.1171	2.04489	3.09

c. Difraktogram Al-Zr-BDC-NH₂ (Zr/Al 0,3)



Measurement Conditions: (Bookmark 1)

Dataset Name	Al-UIO-66-NH ₂ 50%
File name	E:\DATA
PENGUJIAN\Pengujian thn 2014\NOVEMBER\Yulia\Al-UIO-66-NH ₂ 50%\Al-UIO-66-NH ₂ 50%.rd	
Comment	Configuration=Reflection-
Transmission Sp	
	Goniometer=PW3050/60
(Theta/Theta); Mini	
Measurement Date / Time	11/18/2014 9:49:00 AM

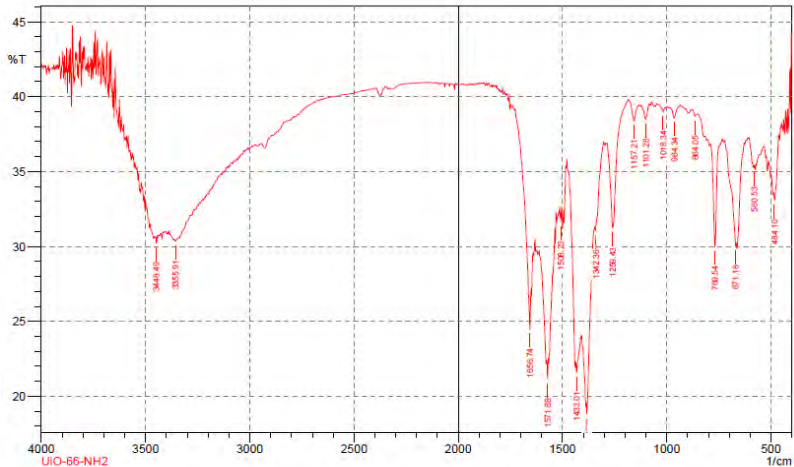
Raw Data Origin	PHILIPS-binary (scan) (.RD)
Scan Axis	Gonio
Start Position [$^{\circ}$ Th.]	5.0084
End Position [$^{\circ}$ Th.]	49.9904
Step Size [$^{\circ}$ Th.]	0.0170
Scan Step Time [s]	10.1500
Scan Type	Continuous
Offset [$^{\circ}$ Th.]	0.0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [$^{\circ}$]	0.2500
Specimen Length [mm]	10.00
Receiving Slit Size [mm]	12.7500
Measurement Temperature [$^{\circ}$ C]	-273.15
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [\AA]	1.54060
K-Alpha2 [\AA]	1.54443
K-Beta [\AA]	1.39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0.50000
Generator Settings	30 mA, 40 kV
Diffractionmeter Type	XPert MPD
Diffractionmeter Number	1
Goniometer Radius [mm]	200.00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	91.00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	No

Peak List: (Bookmark 3)

Pos. [°2 θ .]	Height [cts]	FWHM Left [°2 θ .]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
7.3153	3307.65	0.1506	12.08471	100.00
8.4766	1362.28	0.1673	10.43144	41.19
11.9928	251.25	0.1506	7.37976	7.60
14.0455	103.51	0.0836	6.30553	3.13
14.6719	118.50	0.1338	6.03772	3.58
16.9978	204.20	0.0836	5.21641	6.17
18.5285	112.45	0.0669	4.78877	3.40
19.0144	95.43	0.1004	4.66750	2.89
20.8450	64.38	0.1338	4.26156	1.95
22.1246	177.26	0.0836	4.01789	5.36
24.1243	63.02	0.1338	3.68917	1.91
25.2613	120.39	0.1004	3.52565	3.64
25.6368	439.08	0.1171	3.47486	13.27
28.0367	96.12	0.1673	3.18263	2.91
29.6533	117.94	0.1004	3.01270	3.57
30.6569	197.04	0.1673	2.91632	5.96
32.1228	61.77	0.1338	2.78651	1.87
32.9954	99.02	0.1673	2.71479	2.99
34.3968	46.49	0.2342	2.60732	1.41
35.5141	110.46	0.2007	2.52782	3.34
36.6226	23.53	0.2007	2.45381	0.71
37.3723	93.83	0.1673	2.40629	2.84
39.3969	66.49	0.1673	2.28718	2.01
40.6061	83.64	0.1171	2.22181	2.53
43.1553	130.53	0.1004	2.09629	3.95
43.3836	121.51	0.1673	2.08579	3.67
44.3076	69.21	0.1673	2.04442	2.09

C.2 Karakterisasi FTIR

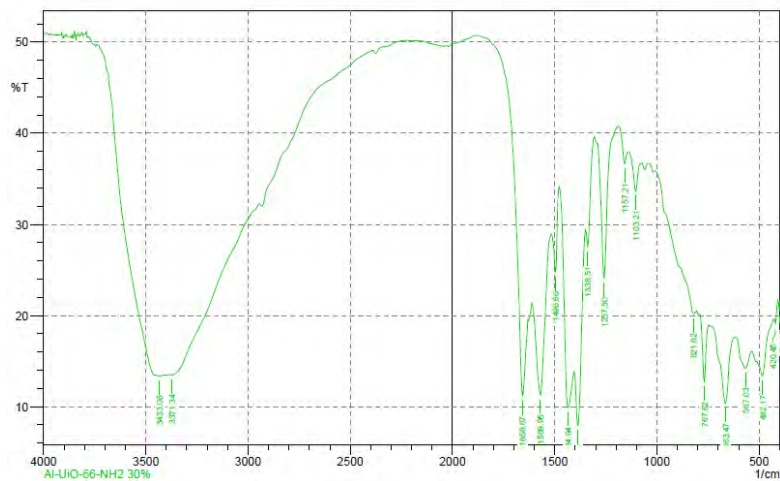
a. Spektra Zr-BDC-NH₂

 SHIMADZU


	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	484.1	33.084	1.306	489.89	460.96	13.271	0.253
2	580.53	35.245	0.168	582.46	578.6	1.743	0.004
3	671.18	30.05	0.69	723.26	667.32	26.284	-0.283
4	769.54	29.992	6.845	790.76	746.4	20.657	1.416
5	864.05	38.688	0.324	875.62	850.55	10.298	0.045
6	964.34	38.582	0.708	987.49	945.05	17.349	0.133
7	1018.34	38.999	0.324	1037.63	1008.7	11.758	0.043
8	1101.28	38.505	0.97	1124.42	1085.85	15.772	0.198
9	1157.21	38.397	1.214	1184.21	1134.07	20.436	0.272
10	1259.43	31.212	6.551	1290.29	1186.14	45.671	2.318
11	1342.36	31.06	0.77	1346.22	1303.79	19.882	0.163
12	1384.79	18.847	1.309	1386.72	1348.15	23.032	0.273
13	1433.01	21.593	0.71	1434.94	1409.87	16.054	0.135
14	1508.23	31.647	0.982	1514.02	1504.37	4.758	0.068
15	1571.88	21.153	1.342	1577.66	1568.02	6.338	0.088
16	1656.74	24.478	3.866	1693.38	1650.95	22.35	0.829
17	3355.91	30.342	0.192	3363.62	3340.48	11.945	0.026
18	3448.49	30.223	0.463	3452.34	3444.63	3.985	0.026

b. Spektra Al-Zr-BDC-NH₂ (Zr/Al 0,5)

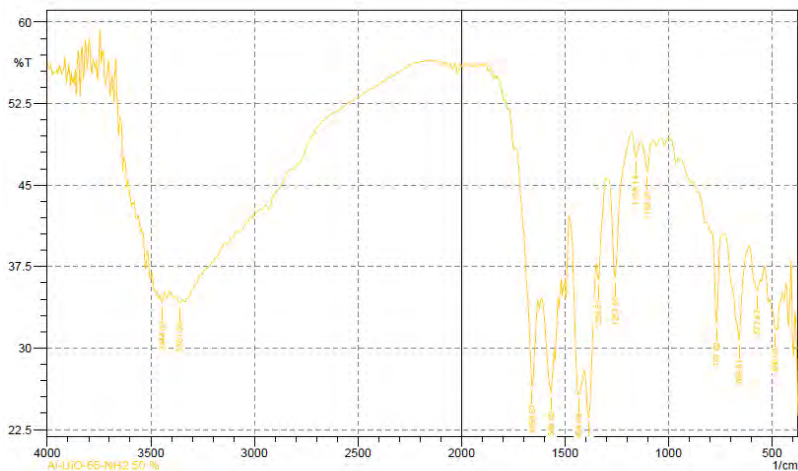
SHIMADZU



	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	401.17	20.49	1.094	408.88	397.31	7.809	0.103
2	420.45	19.057	1.392	428.17	408.88	13.415	0.279
3	482.17	13.373	3.14	509.17	432.03	61.18	2.174
4	567.03	14.212	2.37	617.18	540.03	62.619	2.801
5	663.47	10.328	7.739	744.47	621.04	101.222	9.998
6	767.62	12.666	6.788	790.76	748.33	33.307	3.129
7	821.62	20.174	1.105	956.63	810.05	88.618	0.76
8	1103.21	33.635	3.616	1137.92	1076.21	27.466	1.022
9	1157.21	36.629	2.279	1188.07	1141.78	19.238	0.449
10	1257.5	24.112	15.908	1303.79	1191.93	51.086	6.74
11	1338.51	27.467	3.817	1346.22	1307.65	18.405	0.734
12	1388.65	7.927	10.392	1404.08	1350.08	44.744	7.938
13	1434.94	9.892	11.766	1477.37	1407.94	55.262	8.636
14	1496.66	24.747	6.606	1512.09	1481.23	16.99	1.538
15	1569.95	11.275	13.141	1608.52	1515.94	68.241	12.429
16	1658.67	11.085	13.427	1797.53	1631.67	83.217	7.742
17	3371.34	13.478	0.527	3382.91	2947.03	288.332	1.284
18	3433.06	13.344	0.088	3440.77	3417.63	20.205	0.032

c. Spektra Al-Zr-BDC-NH₂ (Zr/Al 0,3)

SHIMADZU



	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	496.03	31.768	0.473	501.46	482.17	9.366	0.013
2	572.82	35.258	1.849	609.46	559.32	21.92	0.7
3	659.61	30.702	3.378	673.11	611.39	27.843	0.641
4	767.62	32.311	8.31	788.83	734.83	22.974	1.834
5	1103.21	46.23	2.786	1134.07	1072.35	19.686	0.574
6	1159.14	47.565	1.871	1180.35	1134.07	14.5	0.321
7	1257.5	36.49	10.309	1288.36	1180.35	38.453	3.743
8	1338.51	36.238	3.231	1348.15	1303.79	17.425	0.59
9	1384.79	23.593	8.016	1406.01	1350.08	30.54	3.305
10	1434.94	25.718	7.465	1481.23	1407.94	37.023	2.99
11	1568.02	25.914	5.24	1610.45	1552.59	30.834	2.328
12	1658.67	26.56	11.702	1733.89	1629.74	46.406	5.819
13	3361.69	34.073	0.498	3377.12	3346.27	14.34	0.105
14	3444.63	34.204	0.767	3456.2	3431.13	11.545	0.108

DAFTAR PUSTAKA

- Abid, H. R., Pham, G. H., Ang, H.-M., Tade, M. O., and Wang, S. (2012). Adsorption of CH₄ and CO₂ on Zr-metal organic frameworks. *Journal of Colloid and Interface Science* 366, 120–124.
- Abid, H. R., Tian, H., Ang, H.M., Tade, M.O., Buckley, C.E., Wang, S. 2012. "Nanosize Zr-Metal Organic Framework (UiO-66) for Hydrogen and Carbon Dioxide Storage". *Chemical Engineering Journal*, 187:415-420.
- Ahn, W.-S., Kim J., Kim S.-N., Jang H.-G., Seo G. (2013) CO₂ cycloaddition of styrene oxide over MOF catalysts. *Applied Catalysis A:General* 453, 175-180.
- Barcia, P. S., Guimarães, D., Mendes, P.A.P., Silva, J.A.C., Guillerm, V., Chevreau, H., Serre, C., Rodrigues, A.E. (2011). Reverse shape selectivity in the adsorption of hexane and xylene isomers in MOF UiO-66. *Microporous and Mesoporous Materials* 139 67–73
- Boroujeni, K. P. (2010) Silica gel supported AlCl₃ catalyzed Friedel-Crafts acylation of aromatic compounds. *Chinese Chemical Letters* 21, 1395-1398.
- Cavka, J.H., Jakobsen S., Olsbye U., Guillou N., Lamberti C., Bordiga S., Lillerud K.P. (2008). A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *Journal of the American Chemical Society* 130, 13850–13851.
- Chavan, S., Vitillo J.G., Uddin M.J., Bonino F., Lamberti C., Groppo E., Lillerud K.P., Bordiga S. (2010).

Functionalization of UiO-66 metal-organic framework and highly cross-linked polystyrene with $\text{Cr}(\text{CO})_3$: in situ formation, stability, and photoreactivity. *Chemistry of Materials* 22, 4602–4611.

Cirujano, F., Corma, A., Xamena, F. (2014). "Zirconium-Containing Metal Organic Frameworks as Solid Acidcatalysts for The Esterification of Free Fatty Acids: Synthesis of Biodiesel and Other Compounds of Interest." *Catalysis Today*, 1016-1024.

Dhakshinamoorthy, A., Alvaro M., Garcia H. (2010) Claisen-Schmidt condensation catalyzed by metal organic framework. *Advanced Synthesis and Catalysis* 352, 711-717.

Ebrahim, A. M., Levasseur B., Bandosz T. J. (2012) Interactions of NO_2 with Zr -Based MOF: Effects of the Size of Organic Linkers on NO_2 Adsorption at Ambient Conditions. *Langmuir* 29, 168-174.

Ediati, R., Hartanto, D., Muna, N., Fitriani, A. (2013). Sintesis dan Stabilitas Termal Komposit MCM-41/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Seminar Nasional Kimia XIII, Surabaya.

Eswaramoorthi, I., Sundaramurthy V. and Lingappan N. (2004) Hydroisomerisation of $\text{C}_6\text{--C}_7$ n-alkanes over Pt loaded zirconium containing Al–MCM-41 molecular sieves. *Microporous and Mesoporous Materials* 71, 109–115.

Ismaundar. (2004).Padatan Oksida Logam: Struktur, Sintesis dan Sifat-sifatnya”. Kimia FMIPA ITB, Bandung

Kandiah, M., Nilsen, M.H., Usseglio, S., Jakobsen, S., Olsbye, U., Tilset, M., Larabi, C., Quadrelli, E.A., Bonino, F.,

- Lillerud K.P. (2010). Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs. *Chemistry of Materials* 22, 6632–6640.
- Kiss, A.A., Dimian A.C., and Rothenberg G. (2006). Solid Acid Catalysts for Biodiesel Production - Towards Sustainable Energy. *Advanced Synthesis and Catalysis* 348, 75-81.
- Lely, G.A. (2014). Pengaruh Penambahan Zn pada Sintesis Zr-BDC (UiO-66) secara solvothermal. Skripsi, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya
- Long, J., Yaghi, O. (2009). Metal organic framework issue. *Chemical society Review*.
- Low, J.J., Benin A.I., Jakubczak P., Abrahamian J.F., Faheem S.A., Willis R.R. (2009). *Journal of the American Chemical Society* 131, 15834–15842.
- Mokaya, R., Jones, W. (1997). Physicochemical characterization and catalytic activity of primary amine templated aluminosilicate mesoporous catalysts. *Journal of Catalysis* 172, 211-221.
- Mbraka, I. K., Shanks B.H. (2006). Conversion of Oils and Fats Using Advanced Mesoporous Heterogeneous Catalysts. *JAOCS* 83, 79-91
- Nanthamathee, C. (2013). Thermoresponsive Behaviour of Metal Organic Frameworks. *Thesis*, School of Chemistry The University of Manchester
- Oien, Sigurd (2012). Synthesis and Characterization of modified UiO-67 metal -organic frameworks. Thesis for the Master's degree in chemistry, University of Oslo

- Park, Y.-M., Lee, D.-W., Kim, D.-K., Lee, J.-S., Lee, K.-Y. (2008). The heterogeneous catalyst system for the continuous conversion of free fatty acids in used vegetable oils for the production of biodiesel. *Catal. Today* 131, 238.
- Peterson, Gregory W., Jared B. DeCoste, T. Grant Glover, Yougui Huang, Himanshu Jasuja, Krista S. Walton (2013). Effects of Pelletization Pressure on the Physical and Chemical Properties of the Metal-Organic Frameworks Cu₃(BTC)₂ and UiO-66. *Microporous and Mesoporous Material*, S1387-1811
- Ramu, S., Lingaiah, N., Devi, B.L.A.P., Prasad, R.B.N., Suryanarayana, I., Prasad, P.S.S. (2004). Esterification of palmitic acid with methanol over tungsten oxide supported on zirconia solid acid catalysts: effect of method of preparation of the catalyst on its structural stability and reactivity. *Appl. Catal. A: Gen.* 276, 163–168.
- Reddy, B. M., Reddy, G. K., Rao, K. N., Katta, L. (2009). Influence of alumina and titania on the structure and catalytic properties of sulfated zirconia: Beckmann rearrangement. *J. Mol.Catal. A: Chem.* 306, 62.
- Rowse, J. L. C. and Yaghi O. M. (2004). Metal–organic frameworks: a new class of porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials* 73, 3–14.
- Sherly, E.D., Vijaya, J.J., Selvam, N.C.S., Kennedy, L.J. (2014). Microwave assisted combustion synthesis of coupled ZnO-ZrO₂ nanoparticles and their role in the photocatalytic degradation of 2,4 dichlorophenol.

- Sibilia, P., (1996). Guide to Material Characterization and Chemical Analysis, Second Edition. John Wiley-VCH, New York.
- Steinigeweg, S. and Gmehling, J. (2003). Esterification of a Fatty Acid by Reactive Distillation. *Ind.Eng.Chem.Res* 42 (15), 3612-3619.
- Sun, Y., Ma, S., Du, Y., Yuan, L., Wang, S., Yang, J., Deng, F., Xiao, F.-S. (2005). Solvent-free preparation of nanosized sulfated zirconia with Brønsted acidic sites from a simple calcination. *J. Phys. Chem. B*. 109, 2567.
- Timofeeva, M. N., Panchenko, V. N., Jun, J. W., Hasan, Z., Matrosova, M. M., and Jhung, S. H. (2014) Effects of linker substitution on catalytic properties of porous zirconium terephthalate UiO-66 in acetalization of benzaldehyde with methanol. *Applied Catalysis A: General* 471, 91–97.
- Vermoortele, F., Ameloot R., Vimont A., Serre C., De Vos D. (2011) An amino modified Zr-terephthalate metal organic framework as an acid base catalyst for cross aldol condensation. *Chemical Communications* 47, 1521-1523.
- West, A. R., (1984). Solid State Chemistry and Its Application. John Wiley and Sons, New York.
- Whyman, R., (1996). Applied Organometallic Chemistry and Catalysis. Oxford University Press, New York.
- Xiao, B., Thomas K. M. (2005). Adsorption of aqueous metal ions on oxygen and nitrogen functionalized nanoporous activated carbons. *Langmuir* 21, 3892–3902.
- Yang, J.-M., Liu, Q Sun, W.-Y. (2014). "Co(II)-Doped MOF-5 Nano/Microcrystals:Solvatochromic Behaviour, Sensing

Solvent Molecules and Gas Sorption Property." *Journal of solid State Chemistry* 218, 50-55.

Yaghi, O. M., Chen, B. (2010). High Gas Adsorption Metal-Organic Framework. Michigan: The Regents Of The University Of Michigan.

Yaghi, O.M., Li, H., Eddaoudi, M., O'keeffe, M. (1999). Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature* 402, 276-279

Zhang, W., Huang H., Liu D., Yang Q., Xiao Y., Ma Q. and Zhong C. (2013). A new metal–organic framework with high stability based on zirconium for sensing small molecules. *Microporous and Mesoporous Materials* 171, 118–124.

Zhao, Q., Yuan, W., Liang, J., and Li, J. (2013) Synthesis and hydrogen storage studies of metal–organic framework UiO-66. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1-6.

BIODATA PENULIS



Penulis bernama lengkap Yulia Rachmawati, dilahirkan di Jember, 14 Juli 1992, merupakan anak kedua dari tiga bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal yaitu SDN Jember Lor 4 (1999-2005), SMPN 1 Jember (2005-2008), dan SMAN 1 Jember (2008-2011). Penulis diterima di Jurusan Kimia FMIPA ITS Surabaya melalui jalur SNMPTN tulis dan terdaftar dengan NRP 1411100059. Selama kuliah, penulis aktif di kepanitiaan acara fakultas seperti GEMPA FMIPA maupun jurusan yaitu Chemistry Week. Di Jurusan Kimia ini, Penulis mengambil bidang minat Kimia Material dan Energi dalam menyelesaikan Tugas Akhir jenjang S1 dibawah bimbingan Dra. Ratna Edianti MS. Ph.D. Penulis juga pernah melakukan Kerja Praktik di Laboratorium Rekayasa dan Pengembangan *Energetic Material Center* PT DAHANA (persero), Subang-Jawa Barat. Penulis menerima pertanyaan, kritik, saran, dan diskusi melalui jhuju77@gmail.com.